TOME 12. N° 6. JUIN 1951.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

LES FRÉQUENCES D'ABSORPTION CH ET LEURS PERTURBATIONS
I. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Par MM. PIERRE BARCHEWITZ et ROBERT CHABBAL,
Laboratoire de Physique (P. C. B.)

Sommaire. — Étude expérimentale des bandes d'absorption infrarouge des liaisons CH et de leurs déplacements sous l'action de liaisons multiples ou de groupements polaires voisins.

Une molécule renfermant des vibrateurs CH, CH_2, CH_3, etc, possède dans l'infrarouge proche des bandes d'absorption qui sont caractéristiques de ces vibrateurs, lesquels agissent indépendamment du reste de la molécule. C'est ainsi qu'on observe pour un carbure saturé possédant des groupements méthyle $—CH_3$, méthylène $> CH_2$ et méthylidène $\geqslant CH$ des bandes d'absorption fondamentales à :

3,45 μ caractéristique de $\geqslant CH$;
3,39 et 3,47 μ caractéristiques de $> CH_2$;
3,36 et 3,46 μ caractéristiques de $— CH_3$.

L'étude de nombreux composés hydrocarburés a montré que les bandes d'absorption n'occupaient pas toujours les positions indiquées précédemment, les déplacements observés alors dépendent de la nature du ou des substituants voisins de l'oscillateur considéré. Ainsi la bande CH des carbures saturés à 3,442 μ (2 905 cm^{-1}) s'observe à 3,350 μ (2 985 cm^{-1}) pour le pentachloréthane et à 3,312 μ (3 019 cm^{-1}) pour le chloroforme.

On observe donc un déplacement systématique de la bande CH vers les courtes longueurs d'onde, quand on fixe sur le carbone du vibrateur CH deux puis trois atomes de chlore.

Il y a donc perturbation intramoléculaire du vibrateur CH par les chlores voisins fixés sur le carbone. Ce phénomène de perturbation est absolument général. Nous nous proposons, d'une part de résumer aussi brièvement que possible les résultats expérimentaux obtenus sur les vibrateurs CH et d'essayer d'autre part de donner une interprétation qualitative et quantitative de ces perturbations.

I. — Résultats expérimentaux des perturbations sur les vibrateurs CH.

Les perturbations que nous avons signalées et qui se traduisent par un déplacement systématique de bandes est bien de nature intramoléculaire, on observe en effet, des déplacements que le composé étudié soit à l'état liquide ou à l'état de vapeur.

On observe d'ailleurs un léger déplacement des bandes vers les fréquences basses, quand on passe de l'état liquide à l'état vapeur, ce déplacement est dû à la disparition des forces de Van der Waals intermoléculaires et est négligeable vis-à-vis du déplacement dû aux forces intramoléculaires que nous étudions.

Les résultats expérimentaux que nous donnons ont été obtenus au moyen de spectrographes à prisme ou à réseau à grand pouvoir de résolution, ils résultent de travaux entrepris depuis une quinzaine d'années au Laboratoire des recherches

physiques à la Sorbonne ou au Laboratoire de Physique du P. C. B.

Nous emprunterons d'ailleurs quelques résultats expérimentaux aux travaux de M. et Mme Freymann [1] et à quelques auteurs étrangers.

Pour rendre fructueuse une étude sur ces déplacements, il est nécessaire non seulement d'étudier des composés possèdant des vibrateurs identiques, mais d'envisager des modes de vibration moléculaire comparables. C'est ainsi que les vibrations de valence (CH) du chloroforme et du pentachloréthane sont comparables, les deux radicaux chimiques $C\,Cl_3$ et $C_2\,Cl_5$ ne jouant pratiquement aucun rôle dans ce type de vibration, comme nous le montrerons.

Un travail scientifique vraiment intéressant ne peut être entrepris, si les conditions précédentes ne sont pas respectées.

Nous donnerons en premier lieu un aperçu général sur la complexité et la position des bandes CH, CH_2 et CH_3 des carbures saturés qui nous serviront de base pour la détermination des déplacements et que nous considérerons comme des vibrateurs non perturbés. Nous étudierons ensuite des perturbations que nous considérons comme étant du premier ordre et dues, soit à la présence de double ou triple liaisons fixées directement sur le carbone du vibrateur perturbé, nous désignerons ces vibrateurs perturbés par la notation (CH_2 =), (CH =) ou (CH ≡), soit à l'existence de tensions à l'intérieur de la molécule comme dans le cas de molécules cycliques à trois, quatre ou cinq atomes, soit à la mésomerie comme dans les molécules aromatiques, les vibrateurs correspondants seront désignés par la notation (CH_{arom}).

Si nous considérons un vibrateur du type précédent, on pourra envisager de nouvelles perturbations dites du second ordre et qui proviennent de la fixation sur le carbone du vibrateur considéré ou en son voisinage de groupes polaires tels que Cl, NO_2, etc.

II. — Résultats expérimentaux.

1. **Vibrateurs non perturbés** CH, CH_2 **et** CH_3. — L'étude des carbures saturés a conduit à l'identification des bandes CH, CH_2 et CH_3 dans la région des fondamentales et des harmoniques.

L'oscillateur CH_3 possède deux fréquences dont une dégénérée de valence, il est caractérisé par deux bandes dont la position moyenne est 2890 et 2970 cm^{-1}. A l'oscillateur CH_2 correspondent deux bandes fondamentales à 2 865 et 2 940 cm^{-1} résultant des deux vibrations de valence CH symétrique et antisymétrique de ce groupement. Le groupement CH est caractérisé par une seule vibration de valence CH dont la bande d'absorption s'observe à 2 905 cm^{-1}.

Les résultats expérimentaux que nous venons d'indiquer pour la région des bandes fondamentales vers 3 000 cm^{-1} se retrouvent pour les bandes harmoniques, avec généralement une simplification dans la structure des bandes, de sorte qu'un carbure saturé ne présentera à partir de la deuxième ou troisième bande harmonique pratiquement que deux bandes, l'une caractéristique des groupements CH_2 et l'autre des groupements CH_3, dont les positions sont indiquées dans le tableau suivant (spectre de l'hexane normal).

TABLEAU I.

N° de l'harmonique.	Bande CH_3.		Bande CH_2.	
	ν (cm^{-1}).	λ (μ).	ν (cm^{-1}).	λ (cm^{-1}).
Fondamentale....	2 940	3,400	2 874	3,479
1re harmonique....	5 802	1,724	5 668	1,764
2e »	8 365	1,195	8 258	1,211
3 »	10 918	0,9159	10 750	0,9298
4 »	13 374	0,7479	13 154	0,7602
5 »	15 713	0,6363	15 396	0,6493
6 »	17 921	0,558	?	?

2. **Perturbations du premier ordre.** — *a. Vibrateurs perturbés* (CH_2 =) et (CH =). — Si l'on étudie l'absorption de carbures éthyléniques dont la double liaison est en bout de chaîne et qui renferment par conséquent un vibrateur CH_2 = et un vibrateur CH =, on observe deux bandes caractéristiques du groupement méthylène perturbé par la proximité de la double liaison.

Une première bande à 3 000 cm^{-1} qui caractérise la vibration symétrique de valence de l'oscillateur CH_2 = et une deuxième bande à 3 090 cm^{-1} qui est caractéristique de la vibration anti-symétrique de (CH_2 =).

On observe donc des déplacements des bandes correspondantes CH_2 des carbures saturés vers les fréquences élevées, respectivement égaux à 135 et 150 cm^{-1}; ces déplacements ne peuvent s'interpréter comme nous le verrons que par la perturbation du vibrateur CH_2 par la double liaison. Ces déplacements signalés pour les bandes fondamentales CH_2 s'observent également très nettement pour les bandes harmoniques. C'est ainsi que les carbures éthyléniques 1-2 que nous avons étudiés possèdent des bandes à 0,8970 et 0,8770 μ, qui semblent provenir de la présence du vibrateur = CH_2 (troisième bande harmonique de la bande fondamentale signalée précédemment), ce qui correspond à un déplacement vers les fréquences élevées des bandes harmoniques correspondantes du cyclohexane (ne possédant que des vibrateurs > CH_2) de 530 Å environ, soit 610 cm^{-1}. Ces déplacements sont très grands et peuvent être très facilement mis en évidence avec des spectrographes à réseau, c'est un moyen certain pour déterminer dans l'infrarouge très proche la présence d'une double liaison en bout de chaîne.

Il a été également possible de préciser la position

de la bande CH = perturbée par la présence de la double liaison en étudiant les carbures éthyléniques non substitués sur la double liaison, comme le cyclohexène.

On observe une bande fondamentale à 3 030 cm^{-1} dont la position est intermédiaire entre celles des deux bandes CH_2=, ce qui correspond à un déplacement moyen de 125 cm^{-1} vers les fréquences élevées par rapport à la bande CH des carbures saturés, déplacement du même ordre que ceux observés pour le groupement CH_2 =.

On a également observé pour les troisième et quatrième harmoniques une bande CH = déplacée vers les courtes longueurs d'onde à 0,8885 et 0,7249 μ.

De ce résumé rapide de nombreux résultats expérimentaux, on peut conclure que la présence d'une double liaison dans une molécule déplace la bande double du vibrateur CH_2 et la bande simple du vibrateur CH de 125 à 150 cm^{-1} vers les fréquences élevées, à condition que la double liaison soit directement fixée sur le carbone de ces vibrateurs.

b. Vibrateur perturbé (≡ CH). — La présence d'une triple liaison en bout de chaîne (carbure acétylénique vrai) perturbe considérablement l'unique vibrateur CH qui s'y trouve directement fixé.

La bande ≡ CH fondamentale s'observe à 3 330 cm^{-1}. La bande CH non perturbée est située à 2 905 cm^{-1}. Le déplacement est donc de 425 cm^1.

On observe également un déplacement considérable pour les bandes harmoniques. C'est ainsi que la troisième harmonique de l'octine I normale présente une bande très forte à 12 635 cm^{-1} (0,7915 μ) qui est déplacée de 1250 cm^{-1} environ par rapport à la bande CH non perturbée des carbures saturés.

Remarquons que le déplacement observé est pour la bande fondamentale d'environ 3,5 fois le déplacement observé pour le vibrateur CH =. Un autre fait également intéressant à signaler est l'intensité considérable de ces bandes CH ≡ qui doit permettre de se faire une idée sur la structure électronique du vibrateur CH acétylénique.

c. Vibrateurs (CH) *perturbés par un cycle aromatique.* — Le benzène possède vers 3,25 μ trois bandes caractéristiques dont la plus intense à 3,295 μ (3038 cm^{-1}) est probablement la bande fondamentale, définissant une vibration de valence (CH) du type E_u^- [2].

On observe donc par rapport à la bande (CH) des carbures saturés un déplacement de 133 cm^{-1} vers les fréquences élevées. On remarquera que ce déplacement est du même sens et du même ordre de grandeur que celui observé pour le vibrateur CH = d'un carbure éthylénique.

Les résultats indiqués pour la bande fondamentale sont valables également pour les différentes bandes harmoniques. Nous donnons dans le tableau suivant les positions des différentes bandes harmoniques du benzène, on pourra constater le déplacement systématique vers les fréquences élevées en comparant ces résultats avec ceux obtenus pour les bandes CH_2 et CH_3 des carbures saturés dont les positions ont été données dans le Tableau I précédent.

Tableau II.

N° de l'harmonique.	Fréquences ν (cm^{-1}).	Longueurs d'onde λ(μ).
Fondamentale	3 038	3,295
1re harmonique....	5 970	1,677
2e »	8 779	1,141
3 »	11 447	0,8736
4 »	14 012	0,7137
5 »	16 474	0,6107

Nous rattachons à ce paragraphe les vibrateurs CH appartenant à des molécules hétérocycliques comme le thiophène et la pyridine, possédant plusieurs formes moléculaires en résonance. C'est ainsi qu'on observe pour la bande (CH) fondamentale du thiophène (3 115 cm^{-1}) un déplacement vers les fréquences élevées de 210 cm^{-1} par rapport à la bande CH des carbures saturés.

On remarquera que ce déplacement est plus grand que celui observé pour le benzène (133 cm^{-1}), ce fait est très certainement dû à l'électronégativité de l'atome de soufre et aux tensions d'ailleurs très faibles existant à l'intérieur de ce cycle pentagonal; l'influence de la nature du cycle sera indiquée ultérieurement.

La bande fondamentale de la pyridine s'observe à 3070 cm^{-1} (3,250 μ) correspondant à un déplacement de 172 cm^{-1} intermédiaire entre celui du benzène et du thiophène.

3. **Perturbations du second ordre.** — Nous avons vu que les bandes CH des carbures saturés étaient très fortement perturbées par le voisinage d'une double ou d'une triple liaison, ou la présence de cycles du type benzénique. Nous avons convenu de dire que cette perturbation était du premier ordre, nous constatons que tous les composés éthyléniques ou benzéniques possédent des bandes dont la position est en général très voisine de celle indiquée précédemment quelle que soit la nature des substituants. C'est ainsi que tous les dérivés du benzène présenteront une bande fondamentale au voisinage de 3 038 cm^{-1}, les déplacements supplémentaires observés du fait de la substitution sont en général plus faibles. Nous conviendrons dans ce cas d'admettre que la perturbation est du second ordre.

Dans ce qui suit, nous étudierons les perturbations produites par un ou plusieurs atomes ou fonctions chimiques fixés sur le carbone du vibrateur considéré.

a. Vibrateurs perturbés (CH_3). — Nous avons vu que les carbures saturés possédant des groupe-

ments CH_3 présentaient une bande caractéristique de ce groupement vers 2 970 cm⁻¹. Si l'on remplace un atome d'hydrogène du méthane par un atome ou une fonction chimique, on constate un déplacement de cette bande vers les fréquences basses ou élevées suivant la nature électronique de l'atome ou du groupement.

Le tableau suivant donne les fréquences du groupement CH_3 (correspondant à la fréquence 2970 cm^{-1} du groupement CH_3 des carbures saturés) pour quelques dérivés simples du méthane.

TABLEAU III.

Composés.	Fréquences ν (cm^{-1}).	Composés.	Fréquences ν (cm^{-1}).
CH_3NH_2	2 968	CH_3Br	3 062
CH_3OH	2 985	CH_3I	3 074
CH_3F	2 287	CH_3NO_2	3 072
CH_3Cl	3 047		

Nous constatons que le déplacement de la bande d'absorption vers les fréquences élevées est particulièrement net pour les dérivés halogénés et nitrés du méthane pour lesquels l'électronégativité du substituant par rapport à l'hydrogène est nettement marquée.

b. Vibrateurs perturbés (CH_2). — Le vibrateur (CH_2) des carbures saturés possède deux fréquences caractéristiques à 2 940 cm^{-1} et 2 865, ces deux fréquences sont nettement déplacées vers les fréquences élevées dans le cas des dérivés dihalogénés du méthane comme le montre le Tableau IV.

TABLEAU IV.

Composés.	Fréquences ν (cm^{-1}).
CH_2F_2	3 030-2 968
CH_2Cl_2	3 049-2 985
CH_2ClBr_2	3 076-3 001
CH_2Br_2	3 089-3 025
CH_2I_2	3 059-2 986

Remarque. — Il résulte de ce tableau que la fixation de deux atomes d'halogène sur un radical CH_2 produit un déplacement des deux bandes (correspondant aux vibrations antisymétrique et symétriques de valence), vers les fréquences élevées par rapport aux bandes CH_2 des carbures saturés.

TABLEAU V.

Composés.	Fréquences ν (cm^{-1}).
Cyclopropane	3 021
Cyclobutane	2 994
Cyclopentane	2 967

Nous avions indiqué précédemment que les tensions à l'intérieur d'un cycle pouvaient produire des déplacements des bandes d'absorption. Cette affirmation est confirmée par l'étude des composés saturés cycliques renfermant par conséquent uniquement des groupements CH_2. La fréquence de vibration antisymétrique de CH_2 à 2 940 cm^{-1} des carbures s'observe vers les fréquences élevées si l'angle C — C — C est inférieur à 110°.

c. Vibrations perturbées CH. — Nous avons indiqué que la bande CH des carbures saturés s'observait à 2 905 cm^{-1}. La bande fondamentale CH du chloroforme est située à 3 019 cm^{-1}, ce qui correspond à un déplacement vers les fréquences élevées de 115 cm^{-1}. Pour cette molécule le vibrateur unique CH est au voisinage immédiat des trois atomes de chlore fixés sur le carbone du vibrateur.

Pour le pentachloréthane deux atomes de chlore seulement sont directement liés au carbone de l'oscillateur CH. Pour ce corps, et c'est un résultat particulièrement intéressant, la bande fondamentale de vibration CH s'observe à 2 985 cm^{-1}, ce qui correspond à un déplacement de 80 cm^{-1} seulement. Il apparaît donc que la grandeur de ce déplacement est lié au nombre de liaisons C Cl fixées sur le carbone et perturbant l'oscillateur CH. Ce fait semble absolument général et nous donnons dans le tableau suivant la position de la bande fondamentale CH pour quelques dérivés du méthane et de l'éthane. Les déplacements s'interprètent qualitativement comme nous l'avons fait pour le chloroforme et le pentachloréthane.

TABLEAU VI.

Composés.	Fréquences ν (cm^{-1}).	Composés.	Fréquences ν (cm^{-1}).
$CH(NO_2)_3$	3 043	$CHCl_2CCl_3$	2 985
$CHCl_3$	3 019	$(CHClBr)_2$	2 995
$CHBr_3$	3 025	$(CHBr_2)_2$	2 997
$CHClBr_2$	3 023	$CHCl_2Br$	3 017

Nous obtenons donc pour le vibrateur CH des résultats expérimentaux identiques à ceux obtenus pour les vibrateurs CH_3 et CH_2 que nous avons étudiés précédemment à savoir un déplacement vers les fréquences élevées si les substituants sont électronégatifs, ce déplacement étant fonction du nombre des substituants fixés directement sur le carbone de l'oscillateur CH.

d. Vibrateurs perturbés $= CH_2$ *et* $=$ CH. — Nous avons déjà indiqué que les vibrateurs CH_2 et CH subissaient une perturbation du premier ordre due à l'existence d'une double liaison fixée directement sur le carbone du vibrateur. Si l'on fixe sur le carbone déjà substitué un groupe polaire, on doit s'attendre, d'après ce qui a été dit précédemment, à une perturbation du second ordre produisant un déplacement supplémentaire des bandes $=CH_2$ ou de la bande $=$CH vers les fréquences basses ou élevées.

Nous rappelons qu'on observe les deux bandes $CH_2 =$ à 3 000 et 3 090 cm^{-1} et la bande $=$CH

à 3 030 cm^{-1}. Les composés suivants présentent des bandes $= CH_2$ et $= CH$ aux fréquences suivantes :

1° Bandes $= CH_2$:

$CH_2=CF_2$.........	3 055 et 3 140 cm^{-1}
$CH_2=CHF$........	3 080 et 3 135 cm^{-1}

2° Bandes $= CH$:

$CH_2=CHF$........	3 110 cm^{-1}
$CHCl=CHCl$ (*cis*)..	3 100
$CHCl=CCl_2$.......	3 095

Des résultats absolument identiques sont valables pour les différentes bandes harmoniques.

c. Vibrateurs perturbés CH *aromatiques.* — L'expérience montre qu'on observe dans la région de la bande fondamentale à 3,25 μ un déplacement de la bande CH_{arom} dans un sens ou dans l'autre à partir de la bande CH du benzène, suivant la nature et le nombre des substituants. Le fait de prendre l'origine des déplacements CH_{arom} à 3 038 cm^{-1} est tout à fait critiquable [2], car les dérivés du benzène ne possèdent pas les mêmes modes de vibration que le benzène lui-même et la comparaison n'a qu'un sens très limité. Toutefois on observe pour les différents dérivés du benzène des déplacements systématiques qui ne peuvent s'interprèter que par des perturbations intramoléculaires du substituant sur la vibration de la molécule.

La position de la bande fondamentale CH des monosubstitués est donnée dans le tableau suivant :

TABLEAU VII

Composés.	Fréquences ν (cm^{-1}).	Composés.	Fréquences ν (cm^{-1}).
C_6H_6.........	3 038	C_6H_5CN......	3 054
C_6H_5Cl.......	3 083	C_6H_5SH......	3 077
C_6H_5Br......	3 083	$C_6H_5CH_3$.....	3 028
$C_6H_5NO_2$.....	3 111	$C_6H_5NH_2$.....	?

Ces déplacements systématiques vers les fréquences basses ou élevées suivant la nature électronique du substituant s'observent également pour les différents harmoniques. Nous donnons à titre d'indications la position de la troisième harmonique de quelques monosubstitués de benzène (en micron)

C_6H_6.........	0,8736	C_6H_5Cl......	0,8712
$C_6H_5CH_3$....	0,8762	C_6H_5Br......	0,8725
$C_6H_5C_2H_5$...	0,8765	$C_6H_5NO_2$....	0,8685
C_6H_5F........	0,8709	$C_6H_5NH_2$...	0,8775

On observe donc par rapport à la bande CH fondamentale ou harmonique du benzène un déplacement vers les fréquences élevées où les fréquences basses suivant la nature électronique du substituant.

Manuscrit reçu le 16 janvier 1951.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] FREYMANN R. — *Ann. Phys.*, 1933, **20**, 243; *Spectre infrarouge et structure moléculaire*, Gauthier-Villars, 1947.

[2] BARCHEWITZ P. — *J. Physique Rad.*, 1949, **1**, 1.

EMPLOI DES TRAJECTOIRES ASYMPTOTES AUX ORBITES STATIONNAIRES POUR SÉPARER DES GROUPES PARTICULAIRES MONOCINÉTIQUES D'IMPULSION ÉLEVÉE

Par J. THIBAUD et J. LAFOUCRIÈRE
Institut de Physique atomique. Université de Lyon.

Sommaire. — En séparant différentes classes de trajectoires électroniques dans la méthode de la trochoïde, on montre que certaines trajectoires asymptotes aux orbites stationnaires donnent une méridienne présentant un point anguleux (trace sagittale). Cette remarque est utilisée en spectrographie magnétique pour séparer des électrons du spectre β les particules négatives anormales.

Un des objectifs de recherches de l'Institut de Physique atomique, au cours des dix dernières années, a été l'étude des spectres β au spectrographe magnétique en utilisant principalement un procédé de concentration électronique (méthode des enroulements en trochoïde, 1933) adapté à la recherche de rayonnements particulaires peu intenses ou caractérisés par un faible pouvoir ionisant. Dans ce procédé, les particules chargées se déplacent à la périphérie des pôles d'un électroaimant en décrivant des trajectoires périodiques, ce qui permet de travailler avec des faisceaux d'ouverture considérable tout en assurant une séparation excellente des rayons β et des radiations γ (ou de la bremsstrahlung).

En particulier, une généralisation de cette méthode a consisté à étudier les positions spatiales des plus fortes concentrations particulaires, c'est-à-dire à rechercher les enveloppes des trajectoires individuelles, soit lorsque le moment cinétique des particules vient à varier en décrivant un spectre continu, soit lorsque la direction de vitesse initiale de la particule émise prend une direction quelconque dans l'espace.

L'idée qui présidait à ces recherches assez longues, au point de vue expérimental comme au point de vue analytique, était de parvenir à séparer, à part des électrons du spectre β, d'autres particules chargées, de caractéristiques différentes de celles de l'électron, dont les zones de concentrations spatiales ne seraient pas forcément les mêmes que celles des électrons β et qui pourraient de ce fait, être aisément détectées, séparées de ces derniers, alors même que leur pouvoir ionisant spécifique serait très faible. De telles particules pourraient présenter une masse intrinsèque très différente de celle de l'électron et éventuellement même un moment magnétique décelable [1].

L'un de nous [2] a été ainsi amené à conclure, dans les trois dernières années, à l'émission, simultanément au spectre β, de particules négatives qui *ne se comportaient pas* comme des électrons dans un champ magnétique non homogène. Plus récemment [3], il exposait les raisons qui lui faisaient penser que ces particules négatives anormales accompagnant les spectres β, avaient comme caractéristique essentielle d'être douées d'une impulsion (exprimée par le produit ρH) exceptionnellement élevée, qui dépassait largement celle correspondant à la limite spectrale du spectre β.

Trois méthodes expérimentales différentes conduisaient à ce résultat :

a. Le spectrographe à champ magnétique intense et inhomogène (trochoïde de petit rayon) : la raie β classique est alors fréquemment accompagnée, avec les poses photographiques longues et les préparations radioactives intenses, de *satellites* correspondant à des particules négatives de moment très élevé. L'intensité de ces satellites s'accroît nettement lorsque diminue la distance entre la source et le film, c'est-à-dire lorsque le *parcours* des particules anormales, jusqu'à leur capture par le film, vient à diminuer; ce qui indique que ces particules ont une durée de vie limitée (que l'on peut mesurer par ce procédé) et qu'elles se désintègrent au contact de la matière du film.

b. L'emploi de plaques nucléaires, conjuguées avec la méthode classique de focalisation magnétique, montre l'existence, dans les régions de moments plus élevés que ceux du spectre β, de trajectoires anormales [4] (présentant trop peu de scattering et des grains trop espacés pour la faible longueur de leur parcours rectiligne), se terminant par une (et parfois plusieurs) trajectoires électroniques denses; ce qui montre que les particules anormales sont négatogènes et se transforment en donnant des électrons.

c. L'observation, avec le dispositif des trochoïdes généralisé, de concentrations corpusculaires en forme de V, sorte de focales sagittales [5] qui se distinguent des concentrations ordinaires dues au rayonnement β. L'apparition de ces traces sagittales peut être reliée, dans des conditions déterminées, aux particules à moment élevé.

Le Mémoire actuel a trait uniquement à cette troisième méthode dont nous allons développer les caractéristiques.

I.

Une source de rayons β (Ra $B + C$, P_{32}, Ra E) est disposée dans une cuve à vide en un point du pourtour de l'entrefer d'un électroaimant à pôles cylindriques de 24 cm de diamètre, dans la région où le champ commence à devenir inhomogène. Des films photographiques plans sont successivement disposés à la périphérie des pôles, avec des orientations différentes, les uns parallèlement au champ et suivant un rayon, les autres parallèles au plan équatorial ($z = 0$) du champ, ceci afin de déterminer point par point les sections des différentes nappes des enveloppes par les différents types de particules chargées que peut émettre la source. D'autre part, les films sont toujours recouverts d'une lame métallique protectrice calibrée : on peut ainsi faire varier l'épaisseur de l'écran absorbant ainsi disposé, afin de déterminer les pénétrations respectives des différentes caustiques (origine β ou autre).

L'un de nous a décrit [6] les aspects principaux que peuvent prendre, sur un film radial, les traces des faisceaux particulaires, aspects qui sont schématisés sur la figure 1. En *a*, la trace des enroulements trochoïdaux de rayons β, trace qui peut présenter une double structure, soit en gradins, soit en palmettes, dues, la première, à la variation du moment ρH en spectre continu, la seconde aux oscillations latérales des orbites le long des tubes de force. En *b*, un arc circulaire mince, qui est dû aux rayons β les plus pénétrants du spectre filtrés dans un écran suffisamment épais placé contre le film. J. Lafoucrière a clairement établi, dans sa thèse de Doctorat (Lyon, 1950) les caractéristiques de cet arc. En *c*, enfin, des traces aiguës en forme

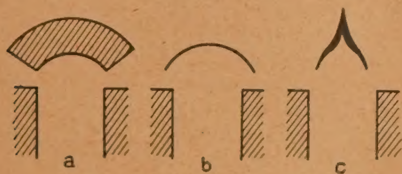


Fig. 1.

de V renversé ou d'X : ce sont les traces sagittales déjà signalées [7]. A la différence des aspects *a* et *b*, incontestablement dus au spectre β, ces sagittales n'apparaissent que dans des conditions expérimentales assez strictement fixées : région à champ magnétique modéré, position déterminée du porte film à la périphérie des pôles. Il est évident que ces concentrations obéissent à un tout autre mécanisme que celles décrites en *a* ou *b*, et l'on peut même se demander si elles doivent être encore attribuées aux électrons du spectre β, même à ceux d'impulsion ρH la plus élevée.

On voit, en effet, sur la figure 2, que, suivant la vitesse v_0 (c'est-à-dire en fonction de la valeur du produit ρH) de la particule, aussi bien que selon la direction de celle-ci, deux classes de trajectoires différentes apparaîtront dans le champ magnétique; les unes, *apériodiques*, s'enroulent en 1 autour des pôles sans les atteindre; les autres, *périodiques*, forment en 2 des trochoïdes. Ces dernières sont constituées par l'ensemble du spectre β,

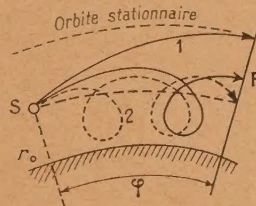


Fig. 2.

tandis que les premières appartiennent nécessairement aux plus grands ρH de ce spectre. Dans certaines conditions de champ, les trajectoires apériodiques peuvent même ne plus appartenir au spectre β et ne pourraient être interprétées qu'en faisant appel à des particules anormales de moment ρH exceptionnellement élevé.

Mais les plus intéressantes parmi ces orbites apériodiques sont celles qui se trouveraient être asymptotes à une orbite stationnaire de rH déterminé : en ce cas apparaîtraient, en effet, comme nous allons le montrer, des propriétés de focalisation dans certaines régions, qui donneraient lieu à des traces en forme de V extrêmement voisines des concentrations sagittales décrites sur la figure 1C.

C'est sur cette classe d'*orbites asymptotes* que nous porterons maintenant notre attention, dans l'étude théorique suivante, afin d'y rechercher ultérieurement le principe d'une méthode expérimentale de séparation des moments cinétiques élevés.

II. — Calcul des méridiennes.

La symétrie du dispositif expérimental nous impose le choix des coordonnées cylindriques (r, φ, z), l'axe des z étant dirigé suivant l'axe des pièces polaires (avec $H > 0$ si l'on étudie des particules positives et $H < 0$, dans le cas contraire) et le plan $z = 0$ étant le plan de symétrie du champ.

1. Considérons alors une particule de masse au repos m_0 et de charge e émise par une source située dans le plan médian de l'entrefer (r_0, 0). Le champ possédant la symétrie de révolution, le potentiel-

vecteur dont il dérive se réduit à sa composante $A_\varphi(r\,z)$. Les équations du mouvement prennent alors la forme

$$v = v_0, \quad (1)$$

$$mr^2\varphi' + erA = C, \quad (2)$$

$$mz'' = e\varphi' \frac{\partial(rA)}{\partial z}, \quad (3)$$

où m représente la masse relativiste $\frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ constante en vertu de l'équation (1).

Le mouvement dans le plan $z = 0$ est régi par

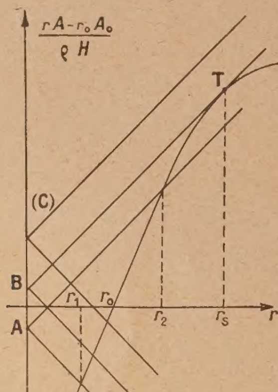


Fig. 3.

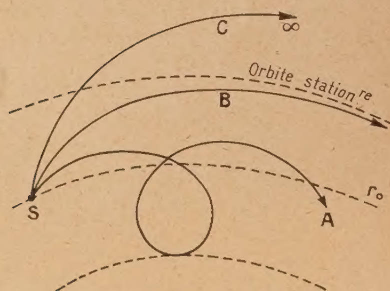


Fig. 4.

deux intégrales premières (1) et (2) et le calcul se ramène à une quadrature effectuée sur la fonction $rA(r)$ obtenue elle-même à partir des mesures de topographie sur le champ magnétique utilisé.

L'un de nous a montré [7] que dans les conditions expérimentales où nous nous placions [champ à $|rH_z(r)|$ décroissant]. trois types de trajectoires pouvaient se présenter, suivant l'existence des zéros de l'expression

$$\Delta = r^2 - \left(r_0 \cos u_0 + \frac{r_0 A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}\right)^2, \quad (4)$$

dans laquelle r_0 représente la position du corpuscule à l'instant initial (position de la source), u_0 l'angle d'émission et ρH le produit relativiste $\frac{mv_0}{e}$.

a. Si cette expression admet deux zéros réels simples obtenus graphiquement par les intersections de la courbe $y = \frac{rA - r_0 A_0}{\rho H}$ avec les droites $y = r_0 \cos u_0 \pm r$ (*fig.* 3, A) ces trajectoires sont des trochoïdes (*fig.* 4, A).

b. Le zéro le plus faible étant toujours réel et simple le zéro supérieur devenant double (*fig.* 3, B), les trajectoires admettent comme limite supérieure l'orbite stationnaire correspondant à l'énergie de la particule et sont asymptotes à cette orbite (*fig.* 4, B).

c. Le zéro supérieur devenant imaginaire (*fig.* 3, C), les trajectoires se présentent sous la forme de courbes apériodiques à allure de spirales (*fig.* 4, C).

Rappelons, enfin, que l'équation générale des trajectoires est de la forme

$$\varphi = \int_{r_0}^{r} \frac{r_0 \cos u_0 + \frac{r_0 A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}}{r\sqrt{r^2 - \left(r_0 \cos u_0 + \frac{r_0 A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}\right)}}\,dr. \quad (5)$$

2. **Généralisations dans l'espace.** — La fonction $rA\,(rz)$ étant harmonique et prenant une suite continue de valeurs données dans le plan médian, est définie de façon unique en tout point d'un plan méridien. La connaissance de la topographie dans le plan équatorial $z = 0$ suffit donc pour résoudre le problème pour des corpuscules dont les directions de vitesse initiale s'en écartent.

Rappelons que la relation de divergence du champ nous fournit les deux relations

$$\frac{\partial(rA)}{\partial r} = rH_z, \quad (6)$$

$$\frac{\partial(rA)}{\partial z} = -rH_r \quad (7)$$

H_r et H_z étant respectivement les composantes radiale et axiale du champ. D'après nos conventions de signe, on a toujours $H_z < 0$, tandis que H_r est du signe de z.

Sachant que la fonction rA est constante le long d'une ligne de force, la connaissance du tracé d'une telle ligne nous permet de construire un réseau de courbes $rA(r)$ correspondant à différentes valeurs de z et de généraliser à des directions de vitesses initiales quelconques les résultats obtenus pour le plan de symétrie du champ. Si θ_0 est l'angle de la vitesse initiale avec le plan $z = 0$, l'équation donnant la courbe méridienne, lieu des points où la trajectoire admet des tangentes parallèles aux grands cercles de symétrie du champ

(méridienne généralisant la racine r_2 supérieure de l'équation aux limites pour $\theta_0 = 0$) a la forme

$$r^2 \cos^2\theta - \left[r_0 \cos\theta_0 \cos u_0 + \frac{r_0 A}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}(r, z) \right]^2 = 0. \quad (8)$$

Pour résoudre complètement cette équation, il faut déterminer θ par l'équation (3) du second ordre en z qui n'est justiciable que d'une intégration numérique. Cependant, si l'on ne s'attache pas à calculer les méridiennes limites pour chaque courbe prise individuellement, mais au contraire la méridienne globale pour un groupe comprenant tous les θ_0 possibles correspondant à un u_0 donné, il est possible de déterminer la forme de la méridienne et d'obtenir ainsi la zone des impacts des corpuscules sur un détecteur (film ou compteur) disposé radialement près de la périphérie des pôles magnétiques.

Nous pouvons montrer à l'aide de (3) que *le mouvement autour du plan $z = 0$ est oscillatoire*, il suffit de poser $z' = v_0 \sin\theta$ et d'utiliser φ comme variable avec

$$z'' = v_0 \frac{d(\sin\theta)}{d\varphi}\varphi', \qquad \text{d'où} \qquad \frac{d(\sin\theta)}{d\varphi} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{rA}{\rho H}\right). \quad (9)$$

ρH étant négatif, le second membre est du signe de z.

$d\varphi$ étant négatif (mouvement de précession dans le sens négatif) $\sin\theta$ sera décroissant en valeur absolue et passera forcément par la valeur zéro. Il y aura donc des points z_i de retour pour le corpuscule.

Lorsque z varie de zéro à z_i, θ varie de θ_0 à zéro, les intersections des courbes

$$y = r_0 \cos u_0 \cos\theta_0 \pm r\cos\theta$$

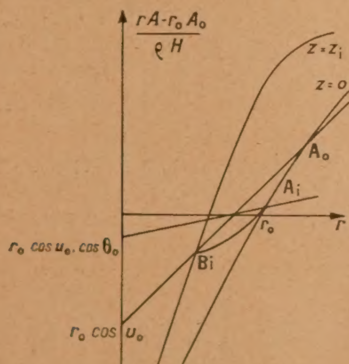


Fig. 5.

avec les courbes $rA(r)$ sont comprises entre les intersections de ces mêmes courbes avec les droites

$$y_1 = r_0 \cos u_0 \pm r \quad (\text{point } B_i),$$
$$y_2 = r_0 \cos u_0 \cos\theta_0 \pm r\cos\theta_0 \quad (\text{point } A_i) \ (\textit{fig. } 5)$$

et si nous faisons varier θ_0, z_i variant, le point A_i décrira la droite Y_1. Les points de la méridienne correspondant à l'angle de tir u_0 sont donc donnés par l'intersection du réseau des courbes $\frac{rA(r)}{\rho H}$ pour toutes les valeurs de z avec les droites

$$y_1 = r_0 \cos u_0 \pm r.$$

De même la section du réseau avec $r_0 \cos u_0$

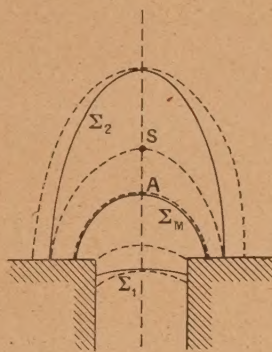


Fig. 6.

donne la méridienne généralisant le rayon moyen r_M du plan médian (lieu des points à tangente radiales des trajectoires). Cette courbe n'est autre qu'une ligne de force puisque rA y est constant, $\frac{rA}{\rho H}$ étant une fonction croissante de r la méridienne supérieure Σ a une courbure supérieure à celle de la ligne de force à laquelle elle est tangente au point A_0 ($r = r_2$, $z = 0$).

Par contre, la méridienne inférieure Σ_1 a une courbure moindre (*fig.* 6).

3. **Les différentes formes de méridiennes**. — Généralisant les résultats du plan médian, nous savons que dans les champs à $|rH_z|$ décroissants dans le plan médian, la limite inférieure r_1 existe toujours, par conséquent la méridienne inférieure présentera toujours la même forme, sauf dans des champs très peu intenses par rapport à l'énergie des corpuscules.

Comme la méridienne moyenne est une ligne de force, son allure ne pourra être altérée par une variation de l'énergie des corpuscules.

Les seules variations de forme qu'on pourra attendre seront, comme pour le plan $z = 0$, celles qui concernent la méridienne supérieure. A la lumière des résultats du plan médian, nous distinguerons trois cas.

a. La trajectoire $\theta_0 = 0$ est une trochoïde. — Il ne peut y avoir aucune trajectoire présentant de branches infinies, puisque les courbes $rA(r)$ pour $z \neq 0$ se trouvent décalées vers les $r < 0$ par rapport

à $z = 0$. C'est le cas déjà étudié, nous allons montrer que la méridienne admet une pente $\frac{dr}{dz}$ nulle pour $z = 0$.

Le point A_0 ($r = r_2$, $z = 0$) est la racine de l'équation

$$r_0 \cos u_0 + r_2 = \frac{rA}{\rho H}(r_2, 0) - \frac{r_0 A_0}{\rho H}. \qquad (10)$$

Pour le point A_1 ($r = r_2 + dr$, $z = dz$), on a l'identité

$$r_0 \cos u_0 + r_2 + dr = \frac{rA}{\rho H}(r_2 + dr, dz) - \frac{r_0 A_0}{\rho H}. \qquad (11)$$

On peut alors développer $\frac{rA}{\rho H}$ en série autour de rA (r_2, 0), il vient

$$\frac{rA}{\rho H} = \frac{rA}{\rho H}(r_2, 0) + \frac{dr}{\rho H}\frac{\partial(rA)}{\partial r} + \frac{dz}{\rho H}\frac{\partial(rA)}{\partial z} + \frac{dr_2}{2\rho H}\frac{\partial^2(rA)}{\partial r^2} + \frac{dr\,dz}{\rho H}\frac{\partial^2(rA)}{\partial r\,\partial z} + \frac{dz^2}{2\rho H}\frac{\partial^2(rA)}{\partial z^2}. \qquad (12)$$

Or la composante H_r du champ est nulle pour $z = 0$ et la composante H_z est stationnaire de sorte que :

$$\frac{\partial(rA)}{\partial z} = -rH_r = 0, \qquad (13)$$

$$\frac{\partial^2(rA)}{\partial r\,\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}(rH_2) = 0 \qquad (14)$$

et il vient finalement

$$dr\left(\frac{rH_z}{\rho H} - 1\right) + \frac{dr^2}{2\rho H}\frac{\partial}{\partial r}(rH_z) = \frac{dz^2}{2\rho H}\frac{\partial}{\partial z}(rH_r). \qquad (15)$$

Il résulte que la pente de la méridienne est donnée par

$$\frac{dr}{dz}\left(\frac{rH_z}{\rho H} - 1\right) + \frac{dr}{dz}\frac{dr}{2\rho H}\frac{\partial}{\partial r}(rH_z) = \frac{dz}{2\rho H}\frac{\partial}{\partial z}(rH_r) \qquad (16)$$

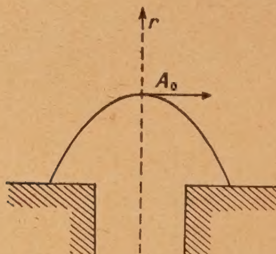


Fig. 7.

et qu'*elle tend vers zéro lorsque* dr *et* dz *tendent vers zéro.* La forme de la méridienne est donc la suivante (*fig.* 7) :

b. La trajectoire $\theta_0 = 0$ *est une courbe asymptote à l'orbite stationnaire.* — Lorsque la courbe du plan médian est asymptote à l'orbite stationnaire, l'équation aux limites s'écrit $\left(\text{puisque } \frac{rH_z}{\rho H} = 1\right)$

$$\frac{dr^2}{\rho H}\frac{\partial}{\partial r}(rH_z) = \frac{dz^2}{\rho H}\frac{\partial}{\partial z}(rH_r) \qquad (17)$$

et la pente est donnée par

$$\frac{dr}{dz} = \pm\sqrt{\frac{\frac{\partial}{\partial r}(rH_z)}{\frac{\partial}{\partial z}(rH_r)}}; \qquad (18)$$

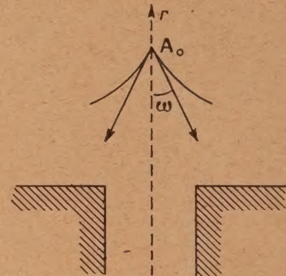


Fig. 8.

cette pente est différente de zéro et la méridienne présente un point anguleux pour $z = 0$ (*fig.* 8).

On peut ainsi calculer le demi-angle au sommet par la formule

$$\operatorname{tg}\omega = \pm\sqrt{\frac{\frac{\partial}{\partial r}(rH_z)}{\frac{\partial}{\partial z}(rH_r)}}. \qquad (19)$$

Nous pouvons alors discuter la valeur de cet angle suivant la topographie du champ magnétique.

Il faut pour que cette expression ait un sens que l'expression sous le radical soit positive, de sorte que, d'après nos conventions de signe, H_z étant négatif, on aura :

$$\frac{\partial}{\partial r}(rH_z) > 0 \quad \text{si } |rH_z| \text{ est décroissant avec } r;$$

quant au dénominateur il peut sécrire

$$\frac{\partial}{\partial z}(rH_r) = r\frac{\partial H_r}{\partial z} = r\frac{\partial H_z}{\partial r},$$

également positif si $|H_z|$ décroît avec r. Donc, deux cas pour que ω soit défini :

1er *cas.* — $|rH_z|$ décroissant avec r;
2e *cas.* — $|H_z|$ croissant avec r.

L'angle de la méridienne n'existe pas pour les champs à faible gradient avec $|rH_z|$ croissant avec r. Cette différence, jointe aux études sur la stabilité des orbites de K Siegbahn et N. Svartholm, montre la différence fondamentale qui existe entre

une orbite stationnaire « stable » qui n'est pas autre chose qu'une trochoïde particulière dont la boucle entoure le centre du champ et dont les limites supérieures et inférieures sont $\pm r_0$ (angle de tir $u_0 \neq \pi$) et une orbite stationnaire « instable » qui constitue une asymptote à une trochoïde de précession infinie.

Tenant compte de la relation $\operatorname{rot} \overrightarrow{H} = 0$ on peut introduire dans la formule (19) les valeurs du champ et de sa dérivée au point considéré ou en faisant intervenir le rayon de courbure ρ_H des lignes de force en ce point

$$\operatorname{tg} \omega = \pm \sqrt{\frac{1}{r} \frac{H_z}{\frac{\partial H_z}{\partial r}} + 1} = \pm \sqrt{\frac{\rho_H}{r} + 1}. \quad (20)$$

Lorsque $r = -\rho_H$ (champ en r^{-1}), $\operatorname{tg} \omega = 0$. On voit que ω ne peut pas prendre la valeur $\frac{\pi}{2}$, il a donc toujours une valeur comprise entre 0 et $\frac{\pi}{2}$ dans les champs à $|rH_z|$ décroissant avec r.

c. La trajectoire $\rho_0 = 0$ est une courbe apériodique. — Dans ce cas, on voit tout de suite qu'il existera une certaine courbe z_i du réseau $rA(r)$ à laquelle la droite $r_0 \cos u_0 + r$ sera tangente. La méridienne n'existera que pour $z > z_i$ et présentera la forme suivante (*fig.* 9). La pente de la méridienne au point T est infinie parce que l'équation aux limites contient un terme en dz (la composante H_r étant différente de zéro en dehors du plan $z = 0$) alors qu'elle ne contient pas de terme en dr (la condition d'égalité des pentes de la courbe et de la droite donnant

$$\frac{rH_z}{\rho H}(rz) = 1.$$

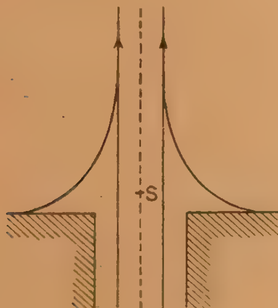


Fig. 9.

d. Cas particulier $u_0 = \pi$. — La courbe $\theta_0 = 0$ est une trochoïde. Le point d'intersection de toutes les droites $-r_0 \cos \theta_{0i} + r \cos \theta_{0i}$ avec $-r_0 + r$ est le point r_0 lui-même. Il résulte que les limites supérieures individuelles correspondant à chaque θ_0 sont très voisines de la méridienne limite globale. On devra donc s'attendre à obtenir sur cette méridienne une concentration due à la superposition de toutes ces limites.

4. **Concentration de corpuscules monocinétiques.** — Si tous les angles u_0 sont représentés, trois cas sont possibles suivant la forme de la courbe $\theta_0 = 0$, $u_0 = 0$.

a. Si $\theta_0 = 0$, $u_0 = 0$ est une trochoïde, la limite

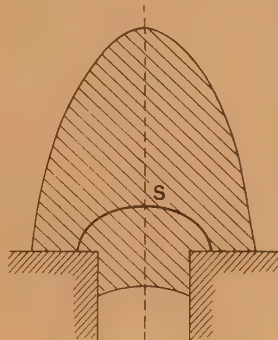


Fig. 10.

extérieure de la zone battue par les trajectoires est une méridienne avec $\omega = 0$ et la limite ainsi définie doit être nettement caractérisée, tout au moins en ce qui concerne le voisinage immédiat du plan $z = 0$. Dans ce cas un calcul simple donne le ρH de la particule au moyen de la relation tirée de l'équation aux limites (*fig.* 10)

$$\rho H = \frac{rA - r_0 A_0}{r_0 + r}. \quad (21)$$

b. Si $\theta_0 = 0$, $u_0 = 0$ est la courbe asymptote, la limite extérieure est une méridienne présentant un point anguleux pour $z = 0$. Dans ce cas, le ρH est donné immédiatement par l'égalité

$$\rho H = rH_z(r)$$

qui définit les orbites stationnaires. La mesure du demi-angle ω de la méridienne avec la trace de $z = 0$ fournit la confirmation de la mesure en même temps qu'une vérification de la valeur du gradient magnétique.

c. Si $\theta_0 = 0$, $u_0 = 0$ est apériodique, la méridienne présentant des branches infinies, la méthode n'est pas susceptible d'applications spectroscopiques.

L'étude de ces méridiennes fournit un moyen de détecter une radiation monocinétique se superposant à un spectre continu d'énergies et tel que sa limite supérieure ait un ρH inférieur à celui de la radiation considérée. Le grand pouvoir dispersif des champs à $|rH_z|$ décroissant vis-à-vis d'un détecteur frontal est particulièrement favorable

pour « faire sortir » les orbites stationnaires de la zone atteinte par les corpuscules du spectre continu.

5. Cas des spectres continus. — *L'arc fin* $r=r_0$. — Si nous nous reportons à l'étude des spectres continus de ρH dans le plan $z = 0$ [9], nous avons vu qu'on pouvait démontrer l'existence d'une concentration fine du rayonnement pour $r = r_0$.

Nous savons que pour des corpuscules monocinétiques, à tout angle $u_0 = \pi$ correspond une concentration sur la méridienne limite, pour tous les angles θ_0 possibles. La généralisation à l'espace est immédiate. Si nous coupons les deux réseaux de courbes $rA(r)$ correspondant à la limite supérieure du spectre et correspondant à $\rho H = 0$ (droites

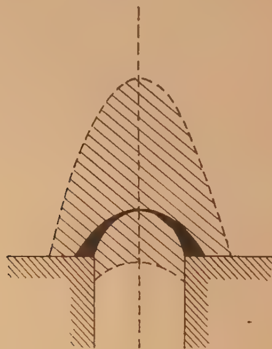


Fig. 11.

perpendiculaires à l'axe Or) on constate que la concentration ne perdra pas de sa finesse au voisinage du plan $z = 0$, par contre l'arc ira s'épaississant à mesure qu'on s'éloigne de ce plan (*fig.* 11).

Le fait que l'arc s'affine à mesure qu'on place sur le film des filtres de plus en plus absorbants se déduit immédiatement des considérations précédentes puisqu'on élimine les radiations de $|\rho H|$ de plus en plus grands pour tendre vers la limite supérieure du spectre. Remarquons d'ailleurs que l'arc s'affine à partir de A′ B′, c'est la partie la plus courbée qui subsistera.

6. La focalisation axiale. — K. Siegbahn et N. Svartholm ont prévu sur les orbites stationnaires une focalisation axiale d'angle

$$\Phi_z = \pi \sqrt{\frac{H_r}{-r\frac{\partial H_z}{\partial r}}}. \qquad (22)$$

Ce phénomène concerne d'ailleurs aussi bien les champs à faible gradient ($|rH_z|$ croissant avec r) que les champs à fort gradient ($\Phi_z < \pi$) puisqu'il a lieu lorsque $|H_z|$ décroît avec r.

L'existence d'un mouvement oscillatoire autour du plan de symétrie du champ magnétique montre que ce phénomène de focalisation est absolument général. Il existe un angle Φ de focalisation axiale, mais les concentrations obtenues présentent des formes compliquées du fait du groupement différent des trajectoires par rapport aux trois paramètres $u_0 \theta_0$ et ρH.

III. — Application aux rayonnements β. Utilisation des trajectoires asymptotes pour la séparation des particules à moment cinétique élevé (traces sagittales).

1. L'étude analytique précédente a permis de séparer des classes de trajectoires différentes et de caractériser les aspects respectifs des méridiennes correspondantes. Ainsi, pour des enregistrements photographiques obtenus dans des conditions de champ déterminées et en plaçant les films de façon à obtenir les sections des méridiennes, sera-t-il possible de décider, d'après l'aspect des traces enregistrées, de la nature des méridiennes observées et, par suite, de la classe à laquelle appartiennent les trajectoires qui seront formées : peut-être même pourra-t-on mesurer le moment ρH de certaines d'entre elles d'après la position des méridiennes sur le film.

Nous porterons spécialement l'attention sur la conclusion du paragraphe 4.*b* : pour la trajectoire asymptote $u_0 = 0$, $\theta_0 = 0$, la limite extérieure est une méridienne présentant un point anguleux pour $z = 0$. Le ρH de la particule correspondante est donné par la valeur du rH de l'orbite stationnaire au niveau du point anguleux.

Donc, lorsque nous enregistrerons sur un film une trace en forme de V renversé, il y aura de fortes chances pour que les trajectoires qui ont produit cette trace soient de la classe des « trajectoires asymptotes à une orbite stationnaire », l'impulsion ρH des particules sur ces trajectoires étant voisine du produit rH caractérisant l'orbite stationnaire qui se présenterait au niveau du sommet du V renversé (*fig.* 16). Il y a donc là le principe d'une méthode générale de discrimination des trajectoires (et éventuellement de la nature des particules qui se meuvent sur ces trajectoires) dont nous allons préciser les modalités :

a. Tout d'abord, les électrons du spectre β présentent une double inhomogénéité en valeur de l'impulsion ρH et en direction d'émission u_0 (puisqu'il n'y a pas de collimateur au voisinage de la source radioactive).

Par conséquent, ceux d'entre eux qui seront émis, soit avec un ρH modéré, soit avec u_0 voisin de zéro, décriront des trajectoires périodiques : ces trochoïdes imprimeront sur le film une première bande circulaire de l'aspect (*fig.* 1 *a*). On observera donc nécessairement cette bande, dont la limite supérieure (correspondant à l'angle de tir $u_0 = 0$)

permettra de connaître la valeur de la limite maxima des impulsions ρH des électrons qui ont formé ladite bande. Si le champ H est suffisamment intense, cette limite supérieure de la bande coïncide avec l'extrémité supérieure du spectre β ($\rho H = 4\,720$ pour Ra E, 7 500 pour P_{32}, 10^4 pour Ra C).

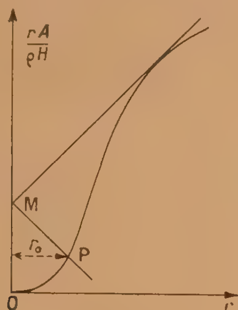


Fig. 12.

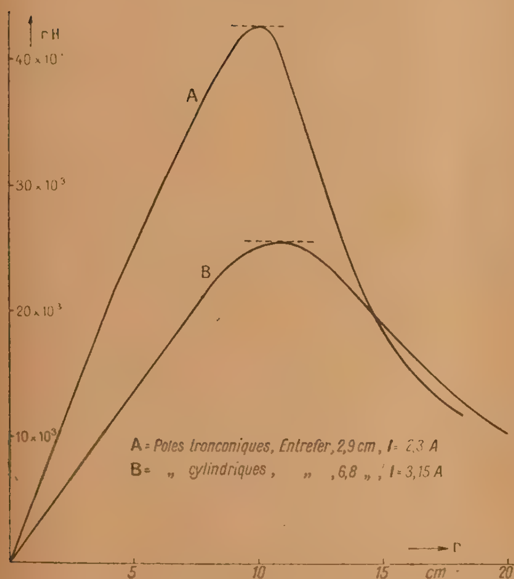


Fig. 13.

b. Il se peut aussi que, pour un angle d'émission u_0 approprié, certaines trajectoires de rayons β dont l'impulsion ρH se rapproche de la limite supérieure, ci-dessus rappelée, cessent d'être périodiques et puissent appartenir à la classe des trajectoires asymptotes à une orbite stationnaire. En ce cas, la méridienne correspondante présente la forme sagittale et pourra être aisément distinguée de la bande β ci-dessus décrite, toutefois ceci implique que cette sagittale ne vienne pas tomber au milieu de la bande β, accident qui peut se produire en raison de la forme plongeante au delà de son maximum de la courbe $rH(r)$ donnant le rH des orbites stationnaires (*fig.* 13) pour les trajectoires présentant les plus grands ρH. Cette circonstance peut être évitée en choisissant convenablement la valeur de H et le rayon r_0 où l'on place la source β.

c. L'intérêt de la méthode de la trace sagittale diminue beaucoup si les particules qui concourent à la former au lieu d'être monocinétiques, appartenaient à un spectre de ρH étendu. A ce moment, en effet, les rH des orbites stationnaires correspondantes se déplacent sur la partie plongeante de la courbe $rH(r)$ (*fig.* 13), le point anguleux des méridiennes des trajectoires asymptotes se déplacera radialement de plusieurs centimètres. La trace en V renversé devient une flèche allongée dans le plan $z = 0$; ce qui rend impossible toute détermination de moment ρH, puisqu'à chaque point de la « flèche » correspond un groupe de trajectoires asymptotes de ρH différent de celui des particules du point voisin.

Ainsi réserverons-nous exclusivement l'emploi de la méthode des traces sagittales à l'étude des particules monocinétiques. Nous remarquerons d'ailleurs, ici que le fait d'observer sur un cliché une trace sagittale dont l'écart angulaire soit en accord avec la valeur que l'on peut calculer à partir de tg ω, formule (20), d'après les constantes du champ mesurées au niveau du point anguleux peut être considéré comme un critère du caractère monocinétique des particules qui l'engendrent. Nous utiliserons cette remarque ultérieurement pour caractériser les particules négatives anormales à moment élevé.

d. Une caractéristique de la méridienne sagittale d'une trajectoire « asymptote monocinétique » qui permettrait également de la distinguer d'effets produits par des trajectoires de vitesses hétérogènes, est son déplacement assez rapide quand la valeur du champ H varie : en effet, pour un ρH donné, le rayon r_{0s} de l'orbite stationnaire varie (*fig.* 13) avec H. Par ailleurs, le rayon r_{0s} de l'orbite stationnaire de ρH déterminé doit être peu sensible à une variation du rayon r_0 de la source (à H constant).

e. Dans la pratique, la détermination des conditions expérimentales favorables se fera de la façon suivante : Proposons-nous, par exemple, de photographier la sagittale pour une trajectoire de $\rho H = 13\,000$; nous nous adressons d'abord aux courbes 13 (A et B) qui fournissent, pour chaque valeur du champ H, le rayon r_{0s} de l'orbite stationnaire correspondant à $rH = 13\,000$. Restent à fixer pour préciser la position du film enregistreur, le rayon r_0 de la source et l'angle Φ correspondant.

Une première approximation, grossière mais supportée, en général par l'expérience, consiste à prendre pour rayon de la source : $r_0 = r_{0s} - 2\bar{\rho}$, $2\bar{\rho}$ étant le quotient de $\rho H = 13\,000$ par le champ moyen H qui règne entre les rayons r_0 et r_{0s}.

Pour plus de rigueur, il faudrait préciser la valeur de l'angle d'émission u_0 pour les trajectoires asymptotes à $rH = 13\,000$ dont nous nous proposons d'enregistrer la sagittale. Or on sait que la trajectoire asymptote qui atteindra le plus grand rayon est celle correspondant à $u_0 = 0$; donc en calculant les conditions nécessaires pour faire passer cette dernière par un rayon donné r_{0s}, sera-t-on assuré d'obtenir un extremum. Voici comment on conduit les calculs : soit à obtenir la trajectoire $\rho H = 13\,000$, $u_0 = 0$ en un point déterminé r_{0s}. On commence par fixer la valeur du champ H nécessaire d'après la figure 13 (A et B). En second lieu on déterminera, par une méthode graphique la position r_0 de la source. Pour cela, on calcule la fonction $\frac{rA}{\rho H}$ et l'on construit la courbe, on mène la tangente par le



Fig. 14. — Le plus ancien des spectrographes magnétiques utilisés (K, cuve à vide à parois percées pour entrée de pôles).

point r_{0s}. Cette tangente a évidemment pour pente $+1$. Elle coupe l'axe des $\frac{rA}{\rho H}$ en M par lequel on mène une droite de pente -1. Cette droite coupe la courbe des $\frac{rA}{\rho H}$ en P dont l'abcisse est r_0. Il sera indispensable de préciser, par un calcul analogue, les positions des trajectoires asymptotes $u_0 = 0$ correspondant aux limites supérieures de ρH des spectres β, afin de connaître le rayon le plus grand où puissent atteindre des électrons du spectre.

Quant à la détermination de l'angle Φ de focalisation axiale, elle est beaucoup plus pénible analytiquement. Le sommet de la concentration serait le mieux défini lorsque la distance angulaire de la source au film est égale à l'angle de focalisation axial Φ_z (22), la dérivée H' étant calculée par différenciation numérique à partir des valeurs déduites de la topographie du champ.

Nous avons obtenu généralement un bon accord entre la valeur observée de l'angle de focalisation et celle calculée pour Φ_z. Néanmoins, la valeur optima Φ est ordinairement obtenue empiriquement, par une succession d'enregistrements sous des angles variables.



Fig. 15. — Un des modèles de porte-films disposés dans la cuve à vide. [AB, support d'ensemble reposant sur les pôles magnétiques; S, la source radioactive; F, le porte-film et porte-écran (un des appareils est représenté reposant sur un pôle P, démonté)].

2. **Résultats expérimentaux.** — On travaille simultanément, à l'Institut de Physique atomique, avec deux spectrographes magnétiques visibles sur la figure 14. La pression dans la cuve étanche où pénètrent les pôles magnétiques est maintenue, à l'aide de pompes doubles, autour de 20 à 50 μ de mercure. On a opéré au cours des années passées avec des entrefers et des formes de pôles différents.



Fig. 16.

Les résultats que nous donnons se rapportent au cas

a. de pôles cylindriques, diamètre 24 cm, entref 6,8 cm (*fig.* 13 B);

b. de pôles tronconiques, diamètre 24 cm, entref 2,9 cm (*fig.* 13 A);

Les dispositifs qui portent à la fois la source radioactive, le film et ses écrans, ainsi que les dispositifs de centrage sont introduits entre les pôles par le haut de la cuve. Leur modèle varie selon les enregistrements et nous en avons réalisé un grand nombre : l'un d'entre eux est visible sur la figure 15.

Il est nécessaire d'opérer avec des sources de rayonnement β d'activité élevée (plusieurs centaines de millicuries pour Ra $B + C$ et P_{32}) pour voir apparaître les traces sagittales prévues dans les lignes précédentes. On a reproduit sur la figure 16 deux enregistrements typiques obtenus, l'un avec Ra C, l'autre avec P_{32}, on y observe les méridiennes décrites précédemment, en β la limite supérieure des trochoïdes du spectre β, au-dessus d'elles les traces sagittales en V renversé.

Ces traces, d'angle 2ω défini, correspondent à des trajectoires asymptotes monocinétiques et si l'on détermine leur moment ρH, en partant du rH de l'orbite stationnaire au niveau du point anguleux, on trouve des valeurs qui se situent *au delà de la limite supérieure* des ρH du spectre β.

Autre constatation importante : plusieurs sagittales de moment exceptionnellement élevé peuvent être décelées avec Ra C, comme avec P_{32}. Parfois même on peut les observer sur le même film (c'est le cas du Ra C sur la figure 16, la sagittale inférieure étant celle qui possède le plus grand ρH), bien qu'ordinairement il soit nécessaire de modifier les conditions expérimentales pour obtenir successivement les différentes sagittales. Il y a donc des groupes successifs monocinétiques de particules négatives à moment élevé, et si l'on détermine leur ρH par la méthode ici décrite, on trouve des valeurs du *même* ordre de grandeur que celles que l'on peut déduire [10] des deux autres méthodes rappelées au début (satellites dans la méthode des trochoïdes et spectrographe à plaques nucléaires).

La méthode des trajectoires asymptotes aux orbites stationnaires semble donc un bon procédé de séparation et d'étude des particules négatives anormales à moment exceptionnel.

Nous désirons remercier Mme Lambert, Mlle Dain, et M. Perret pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans ces dernières années au cours de ces longues recherches.

Manuscrit reçu le 19 mars 1951.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Voir la discussion sur l'observabilité du moment magnétique pour les particules relativistes : *Nature*, **162**, 329; *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **226**, 482 et 1948, **227**, 1223.

[2] THIBAUD J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 739 et 914; *Revue Scientifique*, 1948, **8**, 455;

[3] THIBAUD J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 1469 et 1951, **232**, 398 et 495.

[4] THIBAUD J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 398 et 497.

[5] THIBAUD J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 1469.

[6] THIBAUD J. — Classification des enveloppes de trajectoires β en champ magnétique inhomogène, *Revue Scientifique*, mai 1948, p. 455.

[7] *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 739 (*fig.* 1, 2, 4 et 5) et 914 (*fig.* 5 et 6).

[8] LAFOUCRIÈRE J. — *Thèse*, 1950; *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 823.

[9] LAFOUCRIÈRE J. — *Thèse*, 1950, Chap. III.

[10] *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 495.

CALCUL QUANTIQUE DE L'ANISOTROPIE DIAMAGNÉTIQUE DES MOLÉCULES ORGANIQUES
I. LA MÉTHODE

Par MM. M. MAYOT, G. BERTHIER et B. PULLMAN,
Institut d'Astrophysique et Institut du Radium, Paris.

Sommaire. — L'utilisation de la méthode des orbitales moléculaires pour l'étude des propriétés magnétiques des moélcules organiques, conduit à la formation d'équations séculaires correspondant à un déterminant à éléments complexes conjugués. La méthode indiquée ici permet d'éviter le développement de ce déterminant et conduit directement à l'équation séculaire en procédant de proche en proche à partir des molécules simples. La forme des équations séculaires pour les principaux groupes d'hydrocarbures aromatiques est donnée explicitement en fonction des polynomes de Tchebycheff.

1. **Forme de l'équation séculaire.** — La méthode des orbitales moléculaires conduit à exprimer les fonctions d'ondes relatives à une molécule complexe à partir de celles relatives aux atomes isolés par des équations de variation. L'équation séculaire correspondante s'écrit facilement à partir de la formule développée (au moins pour des molécules planes). En présence d'un *champ magnétique*, cette équation séculaire correspond au minimum d'une forme hermitienne [1]. Elle s'écrit, pour le benzène, par exemple :

$$\begin{vmatrix} y & a_{12} & \dots & \dots & \dots & a_{16} \\ a_{21} & y & a_{23} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & a_{32} & y & a_{34} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & a_{43} & y & a_{45} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & a_{54} & y & a_{56} \\ a_{61} & \dots & \dots & \dots & a_{65} & y \end{vmatrix} = 0,$$

avec

$$a_{ik} = \bar{a}_{ki} \qquad \text{(complexes conjugués)}.$$

Les seuls éléments a_{ik} non nuls correspondent aux liaisons indiquées par la formule développée; leur valeur est

$$a_{ik} = \eta_{ik}\, e^{2\pi i f_{ik}}.$$

(Les termes a_{ii} peuvent exister, mais ils sont réels et petits).

η_{ik} est un nombre réel en général voisin de l'unité et, en première approximation [1] :

$$f_{ik} = \frac{e_0}{hc} H \frac{1}{2}(x_i y_k - x_k y_i).$$

$e = 2,71828$ (base des logarithmes népériens);
$e_0 = 4,8025\ 10^{-10}$ u. e. s. (charge de l'électron);
$h = 6,6242\ 10^{-27}$ erg. s (constante de Planck);
$c = 2,9978\ 10^{10}$ cm.s^{-1} (vitesse de la lumière dans le vide).

H est le champ magnétique, supposé perpendiculaire au plan de la molécule, (en unités C.G.S.); $(x_i\, y_i)$ sont les coordonnées d'un sommet de la molécule supposée représentée sur un diagramme plan; l'expression

$$s_{ik} = \frac{1}{2}(x_i y_k - x_k y_i)$$

représente l'aire algébrique d'un triangle Oik, O étant une origine quelconque du plan.

On peut écrire

$$a_{ik} = \eta_{ik}\, e^{iKHs_{ik}},$$

K étant la constante $\frac{2\pi e_0}{hc}$.

Lorsque le champ magnétique H est nul, tous les a_{ik} deviennent réels :

$$(a_{ik})_0 = (\bar{a}_{ki})_0 = \eta_{ik}.$$

Enfin, l'inconnue y est une valeur propre, changée de signe, de la matrice $\| a_{ik} \|$; elle exprime le rapport

$$y = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

des énergies où E est l'énergie de l'orbitale moléculaire correspondante et où α et β représentent respectivement l'analogue de l'intégrale coulombienne en présence de H, et l'intégrale d'échange en fonction desquelles on exprime les éléments de matrice a_{ii} et a_{ik}.

2. **Calcul de la susceptibilité diamagnétique.** — La part qui, dans la susceptibilité diamagnétique selon l'axe perpendiculaire au plan d'une molécule, résulte de la circulation des électrons π sur des orbites de dimensions moléculaires est :

$$\Delta K = -\sum_1^p \frac{d^2 y_p}{dH^2}\beta;$$

elle est donc proportionnelle à

$$\sum_1^p \frac{d^2 y_p}{dH^2},$$

la sommation étant faite sur toutes les orbitales moléculaires occupées dans l'état fondamental.

$\left(\text{On a } \sum \frac{\mathrm{d}y_p}{\mathrm{d}H} = 0\right.$, les effets magnétiques du premier ordre n'entrant pas en ligne de compte [1].$\left.\right)$

Ce calcul a été effectué par London [1] pour un certain nombre de corps (benzène, naphtalène, anthracène, phénanthrène, pyrène) en supposant $|a_{ik}| = 1$ et en effectuant les corrections nécessaires aux solutions connues en l'absence de champ magnétique; les équations séculaires sont développées en tenant compte, le cas échéant, de la symétrie centrale qui est seule conservée par le champ magnétique; elles se présentent sous la forme

$$D_0(y) + \omega^2 D_1(y) + \omega^4 D_2(y) + \ldots = 0,$$

$D_0(y)$ étant l'équation séculaire en l'absence de champ magnétique, $D_1(y)$, $D_2(y)$, ... des polynomes, ω étant une constante proportionnelle au champ magnétique H.

Si y_0 est une racine simple quelconque de $D_0(y) = 0$, on aura pour la nouvelle valeur

$$y_H = y_0 + \mu\omega^2, \quad \text{avec} \quad \mu = -\frac{D_1(y_0)}{D'_0(y_0)},$$

d'où l'on déduit facilement $\frac{\mathrm{d}^2 y_p}{\mathrm{d}H^2}$, les termes en ω^4 n'intervenant pas.

Pour un état dégénéré, y_0 est une racine multiple d'ordre p de $D_0(y)$; en général, elle se séparera proportionnellement au champ magnétique et l'on aura

$$(y_p)_H = y_0 + \lambda_p \omega + \mu_p \omega^2 \qquad \text{et} \qquad \sum_1^p \frac{\mathrm{d}y_p}{\mathrm{d}H} = 0.$$

Il suffira de calculer μ_p, en tenant compte des termes en ω^4 ou même de termes supérieurs.

Ce procédé de calcul suppose la formation effective de l'équation séculaire complète avec les termes dépendant de H^2 au moins; on résoud cette équation pour $H = 0$ et l'on calcule les termes correctifs en H^2.

L'équation séculaire a été développée effectivement pour un grand nombre de corps dans le cas où $H = 0$; ce développement est possible parce que beaucoup de termes a_{ik} sont nuls et il devient déjà pénible lorsque le nombre d'atomes devient assez grand. Il y a exception pour quelques cas simples désormais classiques : chaînes simples d'atomes ou de noyaux [2].

Une méthode a été proposée récemment par Coulson [3]; elle consiste à écrire (pour $H = 0$) :

$$D_0(y) = y^n + C_1 y^{n-1} + C_2 y^{n-2} + \ldots = 0$$

et à déterminer les coefficients C_1, C_2, ... à partir des éléments a_{ik} $\left(\text{en particulier } C_1 = \sum_i a_{ii} = 0,\right.$ lorsque les intégrales coulombiennes de tous les atomes sont supposées égales; le calcul des C_k devient pénible quand n augmente$\left.\right)$.

La méthode proposée ici est applicable aussi bien lorsque le champ magnétique est nul que lorsqu'il est différent de zéro, c'est à dire lorsque la matrice a_{ii} est hermitienne avec un grand nombre de termes nuls.

Nous nous bornerons dans cet article à ne considérer que le cas où les termes diagonaux a_{ii} sont nuls et les termes a_{ik} de module η_{ik}, égal à l'unité; on verra facilement les modifications à apporter aux résultats lorsque ces conditions ne sont pas réalisées. La méthode s'applique également si l'on tient compte *a priori* des symétries de la molécule.

Elle serait d'un avantage moindre si tous les a_{ik} étaient non nuls. Dans ce cas, il faudrait procéder par approximation en suivant la méthode de Jacobi; le calcul des variations du second ordre des racines

$$\delta^2 y_i = \mu\, \delta H^2$$

se déduirait des variations du premier ordre des directions propres ou des composantes de fonction d'onde

$$\delta c_i^1, \ \delta c_i^2, \ \ldots, \ \delta c_i^n \qquad \text{pour} \quad i = 1, 2, \ldots, n.$$

3. Formation et propriété fondamentale de l'équation séculaire. — Dans la méthode que nous proposons, l'équation séculaire se présente exprimée en fonction des polynomes de Tchebycheff de deuxième espèce

$$T_n(y) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta},$$

avec $y = 2\cos\theta$, même pour $|y| > 2$. Elle possède la propriété fondamentale suivante : *ses coefficients s'expriment simplement en fonction des aires des polygones existant dans le schéma de la molécule, et ses racines dépendent des aires de ces polygones et de leur disposition dans la molécule.*

Considérons en premier lieu deux cas simples :

a. Pour une *chaîne linéaire*, la propriété est évidente, puisque l'équation séculaire s'écrit

1, 2, 3, …, n-1, n

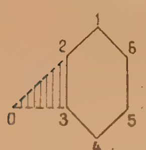
$$\begin{vmatrix} y & a_{12} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{21} & y & a_{23} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & a_{32} & y & a_{34} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & a_{n-1,n-2} & y & a_{n-1,n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & a_{n,n-1} & y \end{vmatrix} = T_n(y).$$

Le déterminant séculaire est identique au polynome de Tchebycheff, $T_n(y)$, puisque

$$a_{ik}\, a_{ki} = 1$$

et tous les termes du développement sont réels.

b. Pour une *chaîne cyclique*, l'équation séculaire s'écrit, par exemple, pour le benzène :



$$\begin{vmatrix} y & a_{12} & \dots & \dots & \dots & a_{16} \\ a_{21} & y & a_{23} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & a_{32} & y & a_{34} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & a_{43} & y & a_{45} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & a_{54} & y & a_{56} \\ a_{61} & \dots & \dots & \dots & a_{65} & y \end{vmatrix} = 0,$$

avec

$$a_{ik} = e^{iKHs_{ik}}.$$

On trouve facilement

$$\begin{aligned} D(y) &= T_6(y) - T_4(y) - a_{12}a_{23}a_{34}a_{45}a_{56}a_{61} \\ &\quad - a_{21}a_{32}a_{43}a_{54}a_{65}a_{16}, \\ &= T_6 - T_4 - e^{iKH(s_{12}+s_{23}+\dots+s_{61})} - e^{iKH(s_{21}+\dots+s_{16})}, \\ &= T_6 - T_4 - e^{iKHs} - e^{-iKHs}, \\ D(y) &= T_6 - T_4 - 2\cos(KHs). \end{aligned}$$

On a évidemment

$$s = s_{12} + s_{23} + s_{34} + \dots + s_{61}$$

quelle que soit l'origine choisie O, et $D(y)$ est une fonction paire de H et s.

(Ce cas pourrait être traité autrement par symétrie centrale; on y reviendra ultérieurement.)

Pour un polygone quelconque, on aurait

$$D_n(y) = T_n - T_{n-2} + (-1)^{n-1} 2\cos(KHs_n),$$

s_n désignant l'aire du polygone.

En particulier pour le pentagone

$$D_5 = T_5 - T_3 + 2\cos(KHs_5).$$

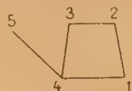
Considérons maintenant le cas d'une *molécule quelconque*.

Chaque terme de l'équation séculaire sera de la forme

$$a_{1i}a_{2j}a_{3k}a_{4l}a_{5m}\dots, \qquad \text{(A)}$$

i, j, k, l, m, ... étant une permutation quelconque des nombres 1, 2, 3, 4, 5, ...

Chaque coefficient a_{ik} non nul correspond à une



liaison existant effectivement et le terme (A) correspond à un trajet i, j, k, ... fermé passant une fois par chaque sommet; les seuls termes non nuls correspondent aux trajets effectivement possibles.

Si $i = 1$, $j = 2$, $k = 3$, ... le terme (A) s'écrit

$$e^{iKH(s_{1i}+s_{2j}+s_{3k}+\dots)};$$

la parenthèse représente l'aire algébrique du polygone (convexe ou non) $ijklm$, ...; à chacun de ces termes correspond un terme imaginaire conjugué, ce qui donnera facilement

$$2\cos(KHs_{ij\dots});$$

le signe se détermine sans difficulté.

Tous les autres termes sont réels ou se ramènent à ceux-là pour des polygones d'un nombre inférieur de côtés : si $i = 1$ par exemple, on aura

$$a_{11}a_{2j}a_{3k}a_{4l}\dots,$$

qui se rapporte au polygone jkl, ...; si $i = 2$ $j = 1$, on aura

$$a_{12}a_{21}a_{3k}a_{4l}\dots,$$

dans lequel le produit $a_{12}\,a_{21}$ est réel et $a_{3k}\,a_{4l}$ ... se rapporte au polygone klm ...

La démonstration s'étend facilement de proche en proche. On aura donc nécessairement

$$\begin{aligned} D_n(y) = R_n(y) &+ A(y)\,2\cos(KHs_\alpha) \\ &+ B(y)\,2\cos(KHs_\beta) + \dots, \end{aligned}$$

A, B, R étant des polynomes en y indépendants de H et s_α, ... il y a autant de termes en s_α qu'on peut former de polygones avec les liaisons de la molécule.

On pourrait songer à écrire *a priori* tous ces termes, cela reviendrait à écrire toutes les permutations des nombres 1, 2, 3, 4, ... conformément à la théorie générale des déterminants et à supprimer tous les termes nuls; cela conduirait pour des molécules complexes à une énumération longue et pénible. Il est préférable de procéder par récurrence à partir de cas simples, ainsi qu'on va le montrer plus loin sur des exemples. On fera usage notamment de la relation générale

$$D = D_0 + a_{ik}A_{ik} + a_{ki}A_{ki} + a_{ik}a_{ki}A_{ik,kl}$$

dans laquelle :

D_0 est la valeur du déterminant D en supposant $a_{ik} = a_{ki} = 0$ (liaison i-k supprimée);

A_{ik}, A_{ki} est le mineur double de D relativement aux éléments a_{ik} et a_{ki} (sommets i et k supprimés);

A_{ik} est le mineur relatif à a_{ik}, dans lequel on suppose $a_{kl} = 0$;

A_{ki} et A_{ik} sont conjugués; ils sont nuls si la liaison ik appartient à une chaîne simple.

On peut utiliser les observations suivantes :

1° Si l'on suppose $H = 0$, on aura l'équation séculaire :

$$D_0(y) = R_n + 2(A + B\dots)$$

et l'on en déduit, si le facteur (KHs) est suffisamment faible, les termes correctifs :

$$K^2H^2(As_\alpha^2 + Bs_\beta^2 + \dots) + \dots.$$

2° Lorsque le schéma de la molécule présente une symétrie centrale (ou deux axes de symétrie), celle-c

est conservée par le champ magnétique; en choisissant l'origine des coordonnées au centre de symétrie, on est ramené à deux équations séculaires de même forme et de degré moitié.

3° Pour des états dégénérés, il est possible que des facteurs généralement simples demeurent inchangés.

4° Pour des états quelconques, les résultats s'appliquent encore : si l'équation séculaire présente un terme diagonal a_{ii}, on l'écrira

$$D = (D)_0 + a_{ii}\left(\frac{\partial D}{\partial a_{ii}}\right),$$

$\frac{\partial D}{\partial a_{ii}} = A_{ii}$ est un mineur symétrique de D qui se calcule de la même façon.

Si deux termes a_{ik} et a_{ki} n'ont plus pour module l'unité, on les écrira

$$b_{ik} = \eta a_{ik}, \qquad b_{ki} = \eta a_{ki};$$

$$D = D_0 + b_{ik}A_{ik} + b_{ki}A_{ki} + b_{ik}b_{ki}A_{ik,ki}$$

ou

$$D = D_0 + \eta[B\,2\cos(KHs_\alpha) + \ldots] + \eta^2 A_{ik,ki},$$

η étant réel et $|a_{ik}| = 1$.

4. **Remarques.** — 1° On peut envisager de faire le calcul directement à partir du système des équations

$$(y + a_{11})c_1 + \beta_{12}c_2 + \beta_{13}c_3 + \ldots + \beta_{1n}c_n = 0,$$
$$\beta_{21}c_1 + (y + a_{22})c_2 + \ldots + \beta_{2n}c_n = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Il faut chercher la variation seconde $\delta^2 y$ en fonction de δH^2 :

$$(\delta^2 y)_0 = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2 y}{dH^2}\right)_0 dH^2, \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial H}\right)_0 = 0,$$

avec

$$a_{rr} = \alpha_{rr} = \text{const. réelle},$$
$$a_{rs} = \beta_{rs} = e^{if_{rs}},$$

donc

$$\delta\alpha_{rr} = 0,$$
$$(\delta\beta_{rs})_0 = if_{rs}\,dH, \qquad (\delta^2\beta_{rs})_0 = -f_{rs}^2\,\delta H^2.$$
$$(\delta\beta_{sr})_0 = -if_{rs}\,dH, \qquad (\delta^2\beta_{sr})_0 = -f_{rs}^2\,\delta H^2;$$

On aurait ainsi

$$(\delta\beta_{rs})_0 + (\delta\beta_{sr})_0 = 0,$$
$$(\delta^2\beta_{rs})_0 + (\delta^2\beta_{sr})_0 = -2f_{rs}^2\,dH^2,$$
$$(\delta\beta_{rs})_0(\delta\beta_{sr})_0 = -i^2 f_{rs}^2\,dH^2 = f_{rs}^2\,dH^2,$$

et par suite,

$$\Delta'_0(\delta^2 y)_0 = \sum_{r,s}\Delta_{rs}(\delta^2\beta_{rs} + \delta^2\beta_{sr})_0 + \sum_{r,s,t,u}\sum\frac{\partial\Delta_{rs}}{\partial\beta_{tu}}(\delta\beta_{rs}\,\delta\beta_{tu})_0.$$

Le calcul des Δ_{rs} est relativement facile, mais celui de $\Delta_{rs,tu}$ devient rapidement long.

2° Le calcul de la variation seconde peut être effectué à partir des variations δa_{ik} et $\delta^2 a_{ik}$ des coefficients et des variations premières des solutions c_i du système; ce calcul pourrait être utilisé si la matrice $\| a_{ik} \|$ était complète et d'ordre assez élevé.

5. **Applications.** — Nous allons envisager dans ce premier article les corps dont les formules développées rentrent dans les trois groupes simples :

1° Chaînes ou combinaisons de noyaux simples.

2° Deux noyaux accolés ou chaînes et combinaisons de groupes de deux noyaux.

3° Trois noyaux accolés ou chaînes et combinaisons de groupes de trois noyaux.

Le deuxième article de cette série contiendra les résultats d'une évaluation effective par la méthode que nous venons de décrire de l'anisotropie diamagnétique dans les principaux composés aromatiques appartenant aux groupes précités.

Nous étudierons ultérieurement le cas des hydrocarbures comprenant plus de trois noyaux accolés, ainsi que celui des hydrocarbures contenant des substituants ou des hétéroatomes.

L'utilisation de la relation

$$D = D_0 + a_{ik}A_{ik} + a_{ki}A_{ki} + a_{ik}a_{ki}A_{ik,ki}$$

permet d'obtenir l'équation séculaire d'un composé quelconque de proche en proche à partir des résultats concernant les molécules les plus simples. Ces équations s'expriment commodément en fonction des polynomes de Tchebycheff $T_n(y)$.

Ainsi, pour une molécule formée d'un noyau simple lié à une chaîne linéaire (styrolène, phénylbutadiène, fulvène, heptafulvène, etc.), l'équation séculaire s'écrit

$$D_{m,\alpha} = T_\alpha C_m - T_{\alpha-1}T_{m-1},$$



où C_m représente l'équation séculaire pour un noyau de m sommets :

$$C_m = T_m - T_{m-2} + (-1)^{m-1}\,2\cos\omega_m,$$

avec

$$\omega_m = KHs_m,$$

d'où, finalement

$$D_{m,\alpha} = T_{m+\alpha} - T_\alpha T_{m-2} + (-1)^{m-1}T_\alpha\,2\cos\omega_m.$$

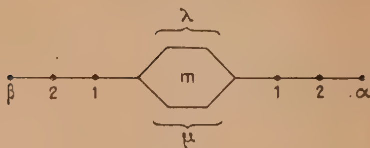
Le même procédé a été employé pour établir les équations séculaires des molécules figurant dans les trois groupes précédents.

Premier groupe. — *a. Noyau lié à deux chaînes linéaires (para et orthobenzoquinodiméthane)* :

$$D = T_{m+\alpha+\beta} - T_\alpha T_\beta T_{m-2} - T_{\alpha-1}T_{\beta-1}T_{\lambda-1}T_{\mu-1} + (-1)^{m-1}\,2\,T_\alpha T_\beta\cos\omega_m,$$

avec

$$m = \lambda + \mu + 2.$$



b. Deux noyaux liés par une chaîne linéaire (*biphényle, diphénylbutadiene*) :

$$D = A_i B_k - A_{i-1} B_{k-1},$$



où A_i est l'équation séculaire pour la molécule représentée par la partie gauche de la formule (jusqu'au sommet i), et A_{i-1} l'équation pour la molécule A_i privée du sommet i.

Le cas du $\alpha.\alpha$-diphényléthylène est un peu différent; on trouve facilement

$$D = C_6(T_2 C_6 - 2 T_1 T_5).$$



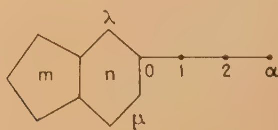
Deuxième groupe. — *a. Deux noyaux accolés* (*naphtalène, pentalène, azulène, heptalène*). — Si l'on désigne par m et n le nombre de côtés des deux polygones accolés, on trouve

$$\begin{aligned} D = {} & T_{m+n-2} - T_{m+n-4} - T_{m-2} T_{n-2} \\ & + (-1)^{m+n-1}\, 2\cos(\omega_m + \omega_n) + (-1)^{m-1}\, 2 T_{n-2} \cos\omega_m \\ & + (-1)^{n-1}\, 2 T_{m-2} \cos\omega_n. \end{aligned}$$



b. Deux noyaux accolés et une chaîne linéaire (*benzofulvène*) :

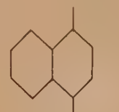
$$D = T_\alpha D_{m,n} - T_{\alpha-1} D_{m,\lambda,\mu},$$



où $D_{m,n}$ représente l'équation séculaire des deux polygones accolés et $D_{m,\lambda,\mu}$ celle qui correspond à la molécule formée par ces deux polygones moins le sommet 0 $(\lambda + \mu = n - 3)$.

c. Deux noyaux accolés et deux chaînes linéaires. — On peut, en principe, écrire la forme générale de l'équation séculaire; il est plus simple d'étudier directement chaque cas particulier. Ainsi, pour le paranaphtoquinodiméthane, on trouve :

$$\begin{aligned} D = {} & T_1^2(T_{10} - T_8 - T_4^2 - 2\cos 2\omega_6 - 4 T_4 \cos\omega_6) \\ & - 2 T_1 (T_9 - T_3 T_4 - 2 T_3 \cos\omega_6) \\ & + T_2 (T_6 - T_4 - 2\cos\omega_6) \end{aligned}$$



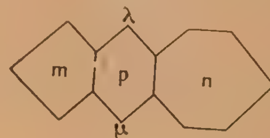


et pour le naphto-2.3-quinodiméthane :

$$\begin{aligned} D = {} & T_1^2(T_{10} - T_8 - T_4^2 - 2\cos 2\omega_6 - 4 T_4 \cos\omega_6) \\ & - 2 T_1 (T_9 - T_1 T_2 T_4 - 2 T_1 T_2 \cos\omega_6) \\ & + (T_8 - T_1^2 T_4 - 2 T_1^2 \cos\omega_6). \end{aligned}$$

Troisième groupe. — *a. Trois noyaux accolés deux à deux* (*anthracène, phénanthrène, biphénylène*). — Si l'on désigne par m, n, p le nombre des sommets des trois polygones, on trouve :

$$\begin{aligned} D = {} & T_{m+n+p-4} - T_{m+n+p-6} - T_{m-2} T_{n+p-4} \\ & - T_{n-2} T_{m+p-4} + T_{m-2} T_{n-2} T_\lambda T_\mu \\ & + (-1)^{m+n+p-1}\, 2\cos(\omega_m + \omega_n + \omega_p) \\ & + (-1)^{m+n}\, T_\lambda T_\mu\, 4\cos\omega_m \cos\omega_n \\ & + (-1)^{m+p-1}\, T_{n-2}\, 2\cos(\omega_m + \omega_p) \\ & + (-1)^{n+p-1}\, T_{m-2}\, 2\cos(\omega_n + \omega_p) \\ & + (-1)^{p-1}\, T_{m-2} T_{n-2}\, 2\cos\omega_p \\ & + (-1)^{m-1} (T_{n+p-4} - T_\lambda T_\mu T_{n-2})\, 2\cos\omega_m \\ & + (-1)^{n-1} (T_{m+p-4} - T_\lambda T_\mu T_{m-2})\, 2\cos\omega_n. \end{aligned}$$

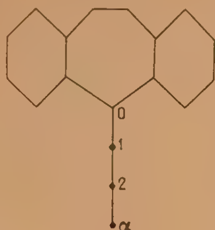


b. Trois noyaux accolés deux à deux et liés à une chaîne linéaire. — Pour obtenir l'équation séculaire des molécules du type ci-contre par exemple, on développera par rapport à l'élément (0, 1) de la chaîne simple :

$$D = T_\alpha D(m, p, n) - T_{\alpha-1} D(m, n),$$

où $D\,(m, p, n)$ est l'équation séculaire pour l'ensemble des trois polygones et $D\,(m, n)$ celle de la molécule

formée par les deux polygones (m) et (n) liés par une chaîne simple.



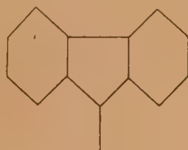
Ainsi, pour le dibenzofulvène :

$$D = T_1 D(6, 5, 6) - D(6, 6),$$

avec

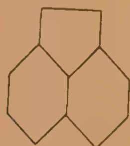
$$D(6, 6) = C_6^2 - T_5^2 \quad \text{et} \quad C_6 = T_6 - T_4 - 2\cos\omega_6,$$

$$\begin{aligned} D(6, 5, 6) = T_{13} &- T_{11} - 2 T_4 T_7 + T_1 T_4^2 + 2\cos(\omega_5 + 2\omega_6) \\ &+ 4 T_4 \cos(\omega_5 + \omega_6) + 4 T_1 \cos^2\omega_6 \\ &- 4(T_7 - T_1 T_4)\cos\omega_6 + 2 T_4^2 \cos\omega_5. \end{aligned}$$



c. Trois noyaux ayant un sommet commun. C'est le cas de l'acénaphtylène :

$$\begin{aligned} D = T_1 T_{11} &- 3 T_{10} - T_9 + 2\cos(2\omega_6 + \omega_5) \\ &- 2 T_2 \cos 2\omega_6 - 4 T_6 \cos\omega_6 \\ &+ 4 T_3 \cos(\omega_6 + \omega_5) + 2 T_7 \cos\omega_5. \end{aligned}$$



Groupe a symétrie centrale. — La symétrie centrale est conservée par le champ magnétique; l'équation séculaire se décompose en deux équations, qu'il est avantageux de traiter séparément. Pour obtenir ces deux équations, on place l'origine des coordonnées au centre de symétrie de la molécule.

a. Noyaux liés à des chaînes linéaires. — On peut supposer que la chaîne centrale possède un nombre pair d'atomes (elle ne pourrait en posséder un nombre impair que dans le cas de radicaux libres). L'équation séculaire s'écrit

$$D = A_l B_l - A_{l-1} B_{l-1}.$$

A cause de la symétrie,

$$A_l = B_l \quad \text{et} \quad A_{l-1} = B_{l-1},$$

d'où

$$D = A_l^2 - A_{l-1}^2 = (A_l + A_{l-1})(A_l - A_{l-1}).$$



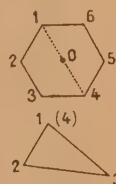
On peut de la sorte décomposer en deux les équations séculaires du fulvalène, du biphényle, du stilbène, du diphénylbutadiène, du paradiphéno et parastilbénoquinodiméthane, etc. Le cas du tétraphényléthylène est analogue, mais la décomposition peut être poussée plus loin :

$$D_+ = C_6[(y+1)C_6 - 2T_5],$$
$$D_- = C_6[(y-1)C_6 - 2T_5].$$

b. Molécules à noyau central. — Le noyau comporte nécessairement un nombre pair de sommets. Traitons à titre d'exemple le cas du benzène :

$$D = \begin{vmatrix} y & a_{12} & \pm a_{16} \\ a_{21} & y & a_{23} \\ \pm a_{31} & a_{32} & y \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} y & a_{12} & \mp a_{13} \\ a_{21} & y & a_{23} \\ \pm a_{31} & a_{32} & y \end{vmatrix},$$

les signes se correspondant.



On a par suite du choix de l'origine

$$a_{16} = a_{43} \quad \text{et} \quad a_{41} = a_{14} = 1.$$

On peut imaginer pour D_+ (signes positifs) un triangle équivalent provenant du demi-hexagone dont les sommets 4 et 1 par exemple seraient confondus et dont l'aire serait $\frac{s_6}{2}$. On obtiendra ensuite D_- à partir de D_+ en changeant le signe de a_{13}, c'est-à-dire de tous les termes en $\omega = \frac{\omega_6}{2}$ contenus dans D_+ :

$$D_+ = T_3 - T_1 + 2\cos\frac{\omega_6}{2},$$

$$D_- = T_3 - T_1 - 2\cos\frac{\omega_6}{2}.$$

On trouve de la même façon pour le parabenzoquinodiméthane :

$$D_+ = T_4 - T_1^2 + 2 T_1 \cos\frac{\omega_6}{2},$$

$$D_- = T_4 - T_1^2 - 2 T_1 \cos\frac{\omega_6}{2};$$



et pour le paraterphényle :

$$D_+ = (T_6 - T_4 - 2\cos\omega_6)\left(T_3 - T_1 - 2\cos\frac{\omega_6}{2}\right) - T_2 T_{[illegible]},$$

$$D_- = (T_6 - T_4 - 2\cos\omega_6)\left(T_3 - T_1 - 2\cos\frac{\omega_6}{2}\right) - T_2 T_{[illegible]}.$$



c. Deux noyaux accolés identiques de n côtés chacun :

$$D_+ = T_{n-1} - T_{n-3} + (-1)^n\, 2\cos\omega_n + T_{n-2},$$
$$D_- = T_{n-1} - T_{n-3} - (-1)^n\, 2\cos\omega_n - T_{n-2}.$$

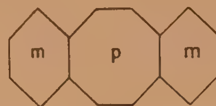


Ces équations s'appliquent aux cas du napthtalène, du pentalène et du heptalène.

d. Trois noyaux accolés deux à deux. — Le noyau central possède $p = 2h$ sommets et les noyaux extérieurs m côtés :

$$D_+ = T_{m+h-2} - T_{m+h-4} - T_{m-2}T_{h-2} + (-1)^{m+h-1}\, 2\cos\frac{\omega_m + \omega_p}{2} + (-1)^m\, 2\, T_{h-2}\cos\omega_m + (-1)^{h-1}\, 2\, T_{m-2}\cos\frac{\omega_p}{2},$$

$$D_- = T_{m+h-2} - T_{m+h-4} - T_{m-2}T_{h-2} + (-1)^{m+h}\, 2\cos\frac{\omega_m + \omega_p}{2} + (-1)^{m-1}\, 2\, T_{h-2}\cos\omega_m + (-1)^h\, 2\, T_{m-2}\cos\frac{\omega_p}{2}.$$



Ces équations s'appliquent aux cas de l'anthracène et du biphénylène.

Appendice. — Les polynomes de Tchebycheff de seconde espèce $T_n(y)$ sont définis en fonction de $y = 2\cos\theta$ par la relation

$$T_n = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta}.$$

Ils vérifient entre autres relations :

$$T_n = y\,T_{n-1} - T_{n-2};$$
$$T_{p+q} = T_p T_q - T_{p-1} T_{q-1},$$

avec

$$T_0 = 1, \qquad T_1 = y,$$

et

$$T = y^n - \frac{n-1}{1!}y^{n-2} + \frac{(n-2)(n-3)}{2!}y^{n-4} - \ldots + \frac{\left\{\begin{array}{l}(-1)^p(n-p)(n-p-1)\\ \times(n-p-2)\ldots(n-2p+1)\end{array}\right\}}{p!}y^{n-2p} + \ldots.$$

Manuscrit reçu le 5 décembre 1950.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] LONDON F. — *J. Physique Rad.*, 1937, **8**, 397.

[2] COULSON C. A. et RUSHBROOKE G. S. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1948, **44**, 272. — COULSON C. A. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1950, **46**, 202. — *Voir* aussi SAMUEL I. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1236.

ÉTUDE DU RAYONNEMENT DE CONVERSION INTERNE DE L'IONIUM

Par P. FALK-VAIRANT et J. TEILLAC,

Laboratoire Curie (Institut du Radium).

Sommaire. — Par la méthode des coïncidences α-électrons de conversion, on montre que le nombre d'électrons de conversion émis par 100 désintégrations dans la désexcitation du niveau de 68 keV du Ra est égal à 22. Ces résultats sont en accord avec ceux prévisibles par l'étude de la structure fine α et du rayonnement γ.

1. Introduction. — La transition d'un niveau nucléaire à un des niveaux d'énergie plus faible se fait, en général, par émission de photons ou d'électrons de conversion. Si l'on désigne par N la probabilité d'excitation d'un niveau, N_e et N_γ les probabilités d'émission d'un électron de conversion et d'un photon à partir de ce niveau, on a

$$N_\gamma + N_e = N. \tag{1}$$

La vérification de cette identité est particulièrement simple dans le cas des émetteurs α dont le spectre est constitué par deux raies. N est alors donné par l'étude au spectrographe magnétique du rayonnement α et l'on peut mesurer indépendamment en valeur absolue N_e et N_γ.

Cette vérification n'a cependant jamais été faite systématiquement. Nous rappelons ci-dessous les principaux résultats expérimentaux.

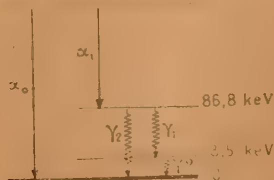
$\mathrm{Th}C \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Th}C''$. — Dans la désintégration $\mathrm{Th}C \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Th}C''$ qui présente un état excité de 40 keV, Kinsey [2] trouve un accord satisfaisant en admettant la valeur de Flammersfeld [3] de 0,59 électrons de conversion par désintégration, valeur en complet désaccord avec celles de Gurney [4] (0,18 électrons de conversion) et de Arnoult [5] (0,23 électrons de conversion). Ces travaux sur le dépôt actif du Th sont évidemment compliqués par la présence d'un grand nombre d'autres rayonnements.

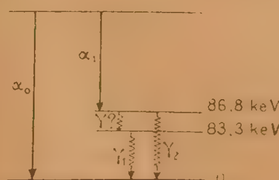
$\mathrm{RTh} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Th}X$. — Récemment S. Rosenblum, M. Valadares et M. Perey [6] ont déterminé avec précision la probabilité d'excitation du seul niveau nucléaire de 87 keV de la transition $\mathrm{RTh} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Th}X$ (1), et montré que $N = 0{,}28 \pm 0{,}01$. Or N_γ mesuré au moyen d'un compteur Geiger a été trouvé égal à 0,025 [7] et N_e déterminé à l'aide d'un spectrographe et d'un électromètre Hoffmann égal à 0,065 [8]. Des mesures à la plaque photographique [9] ont donné la valeur $N_e = 0{,}076$ et paru confirmer que la relation (1) n'était pas vérifiée.

$\mathrm{Ra} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Rn}$. — Cette transition présente un seul état excité de 188 keV pour lequel une étude récente de la structure fine a donné $N = 6{,}9$ pour 100, Stahel et Johner [1], de leur étude sur le rayonnement γ concluent $N_\gamma = 1{,}18$ pour 100 et $N_e = 0{,}56$ pour 100.

$\mathrm{Io} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Ra}$. — L'ionium présente trois raies de structure fine à 69, 180 et 260 keV du niveau fondamental [10, 11] d'intensité respective 24 : 0,7 et 2 % des désintégrations. On peut ici, négliger les deux raies de faible intensité. Ward [12] avait montré que le rayonnement γ émis dans la transition $\mathrm{Io} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Ra}$ était très peu intense. Mme I. Curie [11] et M. Riou [13] ont précisé l'énergie et le nombre

(1) En réalité le schéma de désintégration est peut-être plus complexe et l'on doit choisir entre





mais la structure fine quoique peut-être en faveur du premier schéma n'a pu donner jusqu'à présent d'indication définitive. Quoiqu'il en soit il nous suffit, ici, d'admettre qu'il existe un seul niveau vers 87 keV.

de quanta par désintégrations et ils ont obtenu les résultats suivants :

Rayonn[t] L	....	9 ± 2	photons par 100 désint.
»	de 68 keV ...	0,85	» »
»	140 » ...	0,35	» »
»	240 » ...	0,05	» »

Le γ de 68 keV correspond très bien à la première raie de structure fine et sa faible intensité montre qu'il doit être fortement converti (sur 24 états excités par 100 désintégrations, 23 doivent émettre un électron de conversion). L'étude des électrons de conversion a déjà été entreprise à l'appareil Wilson [14] puis à la plaque photographique [15]. Il ressort de ces expériences que les électrons de conversion sont dus presque exclusivement à la conversion du γ de 68 keV dans les couches L et M. Cependant l'intensité de 10 à 11 électrons de conversion par 100 désintégrations ne s'accorde pas avec les résultats des travaux sur la structure fine et le rayonnement γ ([2]).

Enfin signalons que la mesure du rayonnement L effectuée pour les transitions $\mathrm{Io} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Ra}$ et $\mathrm{RTh} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Th}X$ laissait penser que le nombre d'excitations de la couche L était supérieur au nombre d'électrons de conversion observés et correspondait sensiblement au nombre d'électrons qui auraient dû être observés d'après la relation (1).

Il nous a donc semblé utile de vérifier par une nouvelle méthode le nombre d'électrons de conversion émis par désintégration.

Dans le présent travail nous avons étudié le rayonnement de conversion de l'ionium.

2. Méthode expérimentale et appareillage. — Nous avons employé la méthode des coïncidences α-électrons de conversion avec un système de deux « compteurs en croix » (*fig.* 1).

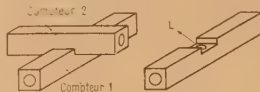


Fig. 1.

La matière constituant la source était placée entre deux disques d'aluminium de 1/10[e] de millimètre d'épaisseur avec un trou central de 3 mm de diamètre. Ces disques étaient introduits entre les deux compteurs, dans le logement L (*fig.* 1) tel que, lorsque les deux compteurs étaient en fonctionnement, la source se trouvait à environ 2/10[e] de millimètre de la paroi interne des compteurs. Ces disques pouvaient être recouverts d'écran d'épaisseur variable. Dans un tel système :

l'angle solide utilisé par compteur est approximativement 2π (ce point sera discuté plus loin);

les compteurs ne travaillent que dans leur partie centrale.

Ces deux compteurs étaient placées sous une cloche de grand volume que nous remplissions avec le mélange classique (1 cm d'alcool, 9 cm d'argon commercial).

Les préamplificateurs, amplificateur à coïncidence et échelles étaient ceux fournis par le Commissariat à l'Énergie atomique. Ce système nous permettait de compter simultanément les impulsions arrivant dans chaque compteur et les coïncidences. Les paliers étaient environ de 200 V avec une pente de l'ordre de 2 pour 100 et nous avons vérifié qu'avec des particules α ils étaient identiques à ceux obtenus avec des électrons.

Le mouvement propre dans chaque compteur était d'environ 30 c : mn et le mouvement propre en coïncidence de 3 c : mn.

3. Mesures avec une source de polonium. — Pour étudier le comportement des α dans nos compteurs nous nous sommes servis de sources de Po. Certaines de ces sources étaient déposées sur des supports d'or ou d'aluminium, d'autres sur un support d'environ 0,13 mg : cm² de polyvinyl.

Absorption des α dans Au et Al. — Les courbes d'absorption (*fig.* 2 et 3) peuvent être schématisées par la figure 4.

On remarque sur ces courbes trois zones distinctes que nous interprétons de la façon suivante :

I. *Zone a.* — Variation du nombre d'α due à la variation d'angle solide. Les α ayant tous le même parcours l'angle solide ω varie linéairement avec l'épaisseur h de l'écran (*fig.* 5).

Si N est le nombre d'α émis par la source dans l'angle 4π, le nombre compté n, après l'interposition d'un écran d'épaisseur h est $n = \frac{N}{2}\left(- \frac{h}{R}\right)$, où R est le parcours de l'α. L'extrapolation de la droite à l'origine donne $\frac{N}{2}$. Une vérification faite en mesurant l'intensité de la source avec un électromètre donne la même valeur à 2 pour 100 près.

L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses donne le parcours R des α dans l'absorbant. Nous avons ainsi trouvé pour les α du Po :

$$R_{\mathrm{Au}} = 17,9 \pm 0,3 \text{ mg : cm}^2, \qquad R_{\mathrm{Al}} = 5,9 \pm 0,1 \text{ mg : cm}^2$$

en accord avec les valeurs couramment admises [16].

II. *Zone b.* — L'angle solide n'étant pas rigou-

([2]) Nous rappellerons également que pour le RaD de nombreuses valeurs contradictoires ont été publiées pour les électrons de conversion de l'état excité de 47 keV (*voir* bibliographie dans L. Cranberg, *Phys. Rev.*, 1950, **77**, p. 155).

reusement égal à 2π (*fig.* 6), le nombre d'α, pour des écrans d'épaisseur très faible est constant. (En réalité la source S n'est pas ponctuelle, la

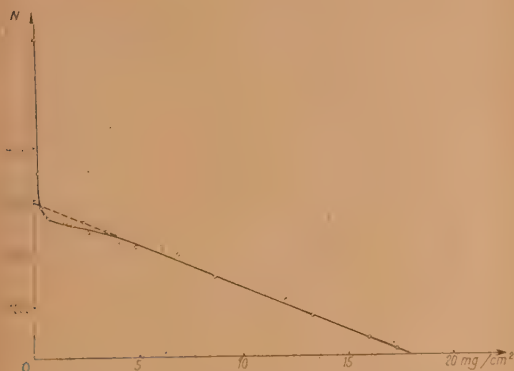


Fig. 2. — Absorption des α du P_0 dans Au.

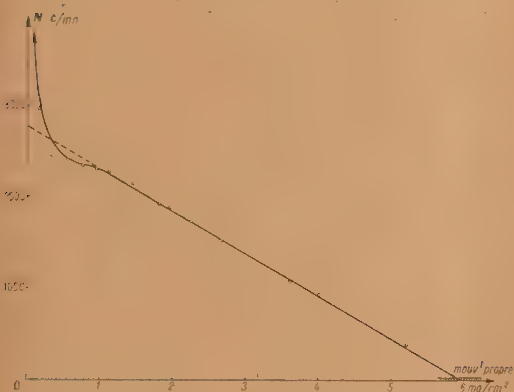


Fig. 3. — Absorption des α du P_0 dans Al.

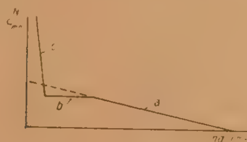


Fig. 4.

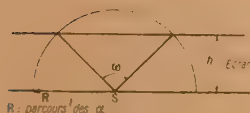


Fig. 5.

zone *b* n'est donc pas une droite horizontale, de plus, dans cette zone comme dans la zone *c*, les mesures sont rendues incertaines du fait de l'inhomogénéité des écrans). La grandeur de la zone *b* nous permet de déterminer approximativement l'angle solide expérimental utilisé : on trouve

$$\omega_0 = \frac{n_0}{N} = 1 - \frac{h_0}{R} = (0,90 \pm 0,04)2\pi,$$



Fig. 6.

moyenne des valeurs obtenues d'après les courbes d'absorption dans Au et Al.

III. *Zone c.* — Elle représente l'absorption des noyaux de recul (*voir* coïncidences dans Po).

4. Coïncidences avec une source de polonium. — Pour étudier les coïncidences dues au rayonnement secondaire produit par les α dans les écrans, nous avons employé une source de Po déposée sur un support de 0,13 mg : cm² de polyvinyl. De chaque côté de cette source nous placions des écrans identiques. La figure 7 représente le nombre de coïncidences en fonction de l'épaisseur de ces écrans.

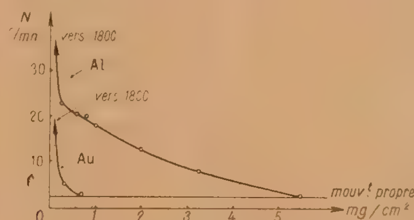


Fig. 7. — Absorption des coïncidences avec P_0 dans Al et Au (symétrique).

Dans le cas de l'or on interprète ces coïncidences comme étant dues uniquement aux noyaux de recul. Avec l'aluminium on observe des coïncidences jusqu'à environ 5 mg : cm².

1° En plaçant d'un côté de la source un écran de 1 mg : cm² d'Au et de l'autre des écrans variables d'Al; on n'observe aucune coïncidence, ce qui montre que ces coïncidences sont dues à un rayonnement secondaire produit par les α dans l'aluminium.

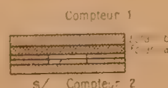


Fig. 8. — Les écrans *a* et *b* sont fixes.
a, 2,5 mg : cm² d'Al; *b*, 1,2 mg : cm² d'Au; *c*, écran de nature et d'épaisseur variables.

2° Pour étudier l'absorption de ce rayonnement la source était placée entre des écrans divers comme l'indique la figure 8.

De cette manière le compteur 1 ne compte que les α et les coïncidences ne peuvent avoir lieu qu'entre un α du compteur 1 et le rayonnement secondaire produit par cet α dans l'écran a.

Si N_1 et N_2 sont respectivement le nombre de

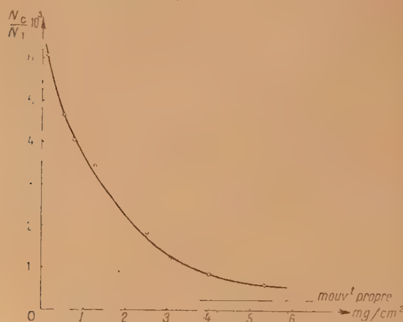


Fig. 9. — Absorption des coïncidences avec P_0 (dissymétrique).

coups comptés par les compteurs 1 et 2 et N_c le nombre de coïncidences, on peut écrire les relations suivantes :

$$N_1 = N k_\alpha, \qquad N_2 = N k'_\alpha + N q k_\gamma, \qquad N_c = N k_\alpha q k_\gamma,$$

où

N, nombre de désintégrations par unité de temps;
$k = \omega t \varepsilon$;
ω, angle solide;
t, facteur de transmission de l'écran;
ε, efficacité du compteur;
q, probabilité d'émission secondaire par α traversant l'écran a.

Des relations précédentes on tire $\frac{N_c}{N_1} = q k_\gamma$, q étant constant, en faisant varier l'épaisseur de l'écran c on obtient l'absorption du rayonnement secondaire (*fig.* 9). On déduit de cette courbe que le $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}$ de ce rayonnement est approximativement 800, ce qui correspond grossièrement soit au rayonnement K_α de l'aluminium (énergie des photons 1,2 keV environ) soit à un rayonnement d'environ 5 keV.

En remplaçant les écrans c d'aluminium par des écrans de cuivre et de cellophane on remarque que le rayonnement est beaucoup plus absorbé; on en conclue que c'est le rayonnement K_α de Al. Cette courbe montre que l'influence des coïncidences dues au rayonnement secondaire est négligeable (au moins en première approximation) dans l'étude des coïncidences α-électrons de conversion de l'ionium où le taux de coïncidence par α est beaucoup plus élevé.

5. **Mesures avec la source d'Io.** — Préparation des sources. — Nous nous sommes servis d'une solution de nitrate d'Io-Th, contenant 9,1 pour 100 d'Io purifié en dérivés, mise à notre disposition par Mme I. Joliot-Curie.

Le nitrate était dissous dans l'alcool et mélangé à une solution de collodion. On obtenait ainsi des sources de 0,3 mg : cm² d'épaisseur, donnant 5 000 à 10 000 coups : mn dans chaque compteur.

Absorption dans Au et Al. — Le parcours des α de Io dans Au a été trouvé égal à 14,8 ± 0,2 mg : cm² et dans Al à 5,0 ± 0,3 mg : cm².

On sait que des électrons de 48 keV sont absorbés

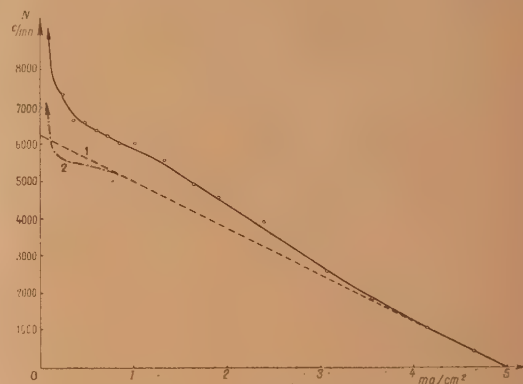


Fig. 10. — Absorption des rayonnements de Io dans Al. Courbe 1 : courbe théorique d'absorption des α avec un angle solide ω_0 exactement égal 2π. Courbe 2 : courbe corrigée par comparaison avec la courbe d'absorption des α du P_0.

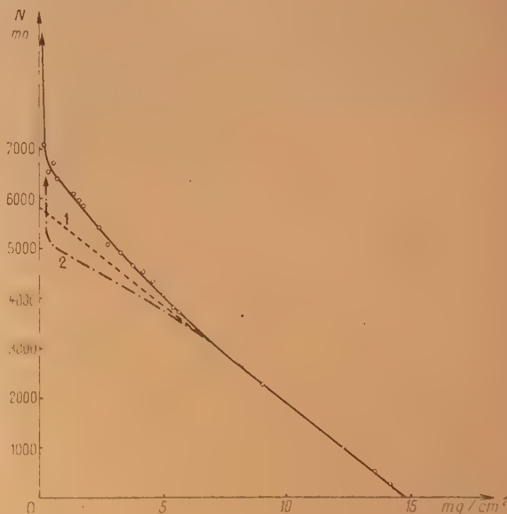


Fig. 11. — Absorption des rayonnements de Io dans Au.

par environ 5 mg : cm² d'Au ou d'Al. Dans ces conditions des écrans d'Au supérieurs à 5 mg : cm² arrêteront les électrons de conversion sans arrêter tous les α.

Les courbes d'absorption dans Al et Au sont données dans les figures 10 et 11.

Nous avons fait deux sortes de mesures.

1° *Mesure des coïncidences en « absorption dissymétrique ».* — Un des compteurs est recouvert d'un écran déterminé d'Au ne laissant passer que les α, l'autre, d'un écran d'épaisseur variable d'Au ou d'Al (*fig.* 12).



Fig. 12.

2° *Mesure des coïncidences en absorption « symétrique ».* — Des écrans variables de même nature et de même épaisseur sont placés de chaque côté de la source.

« *Absorption dissymétrique* ». — On peut représenter ces mesures, déduction faite des mouvements propres, par le système d'équations suivant :

$$N_1 = Nk_\alpha, \qquad N_2 = Nk'_\alpha + Npk_e, \qquad N_c = Nk_\alpha pk_e,$$

d'où

$$\frac{N_c}{N_1} = pk_e,$$

où

p, probabilité d'émission d'électrons de conversion par désintégration;
$k_e = (\varepsilon t \omega)$ pour les électrons;
k_α, k'_α, $= (\varepsilon t \omega)$ pour les α.

Les courbes 1 et 2 de la figure 13 représentent

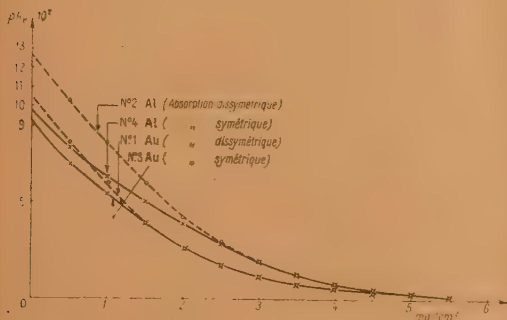


Fig. 13.

la variation de pk_e en fonction de l'épaisseur de l'écran variable sur le compteur 2, dans le cas de Au et Al. Le compteur 1 était recouvert d'un écran fixe de 6,3 mg : cm² d'Au.

« *Absorption symétrique* ». — Dans ce cas on peut écrire les équations

$$N_1 = N_2 = Nk_\alpha + Npk_e, \qquad N_c = 2Npk_\alpha k_e;$$

d'où l'on tire

$$\frac{N_c}{2Nk_\alpha} = pk_e.$$

N_c est donné expérimentalement entre 0 et 5 mg : cm² ($N_c \sim 0$ pour des écrans > 5 mg : cm²). Nk_α est déterminé sur les courbes d'absorption des α de l'Io (*fig.* 10 et 11). Dans le cas de l'Au entre 0 et 5 mg : cm² et de l'Al entre 0 et 1 mg : cm² la valeur de Nk_α est moins précise que la valeur qu'on peut déterminer entre 1 et 5 mg : cm² pour Al parce que l'absorption des α n'est pas linéaire dans ces domaines (*voir* Po).

Les courbes 3 et 4 de la figure 13 donnent la variation de pk_e en fonction de l'épaisseur des écrans dans Au et Al.

Résultats et discussions. — 1° Les courbes de la variation de pk_e dans Al et Au ne présentant pas de différence fondamentale nous en concluons que les coïncidences sont dues à un rayonnement électronique.

2° Le parcours maximum de ces électrons obtenu au moyen des coïncidences (∼ 5 mg : cm²) correspond à une énergie de 50 keV environ.

3° Nous n'avons pas tenu compte des résultats des mesures pour des écrans d'épaisseur inférieure à 0,5 mg : cm², les coïncidences pouvant alors être dues à des effets perturbateurs (noyaux de recul). Nous pensons donc que la limite inférieure de l'énergie des électrons dont nous avons tenu compte est de 15 à 18 keV.

4° Cependant les valeurs de pk_e obtenues avec Al sont légèrement supérieures à celles obtenues avec Au. Nous interprétons cette différence par le fait :

que nous mesurons l'absorption d'électrons non canalisés;

et que dans Al certaines coïncidences sont dues à la production de rayons X secondaires, comme l'a montré l'étude du Po (cette influence ne doit pas être supérieure à 2 pour 100).

5° On note également une différence entre l'absorption « symétrique » et « dissymétrique ». Cette différence peut s'expliquer par le phénomène de réflexion (backscattering). Ce dernier se compense dans l'absorption symétrique, tandis que dans l'absorption dissymétrique il a tendance à augmenter le nombre de coïncidences. Rappelons que dans l'absorption dissymétrique un des écrans est formé de 6,3 mg : cm² d'Au qui arrête tous les électrons tandis que l'autre est formé d'Al ou d'Au d'épaisseur variable inférieure à 5 mg : cm². Dans l'absorption dissymétrique le phénomène de backscattering est donc plus important pour (Au épais-Al mince), que pour (Au épais-Au mince) : ce qui est nettement visible sur le graphique et qui est en faveur de notre interprétation.

6° L'extrapolation à l'origine des courbes de la

figure 13 donne une valeur de pk_e pour l'absorbant o. Cette valeur est comprise entre 0,09 et 0,13 :

$k_e = \omega t \varepsilon$;

ε, efficacité du compteur que nous prenons égale à 1;

t, transmission de l'écran, que nous prenons égale à 1 à l'origine;

ω, angle solide effectif.

Donc pour l'absorbant o on a $k_e = \omega$. Les mesures sur le Po nous ont montré que ω est de l'ordre de $0,45 \times 4\pi$. Dans ces conditions p est compris entre 0,20 et 0,29.

Nous pensons, pour les raisons exposées au paragraphe 5 que la valeur la plus probable est donnée par la courbe d'absorption « symétrique » dans l'Al ce qui conduit à une valeur de p voisine de 0,22.

7° Ces résultats pourraient être influencés par une forte corrélation angulaire entre l'α et l'électron de conversion. Quelques expériences préliminaires nous ont montré que si cette corrélation existe, elle est faible.

Conclusion. — Nos résultats montrent que dans la désexcitation du niveau nucléaire de 68 keV du Ra il y a 22 électrons de conversion pour 100 désintégrations d'ionium. Cette valeur correspond bien à celle qu'on peut attendre de l'étude du rayonnement L.

D'autre part la probabilité d'excitation de ce niveau nucléaire déduite de nos mesures et celles de I. Curie [11] et M. Riou [7] sur l'intensité du rayonnement γ est donc d'environ $N_e + N_\gamma = 23$ pour 100 désintégrations, en accord complet avec la structure fine α $(N = 24)$.

Signalons que par ailleurs de nouvelles mesures à la plaque photographique en collaboration avec M[lle] G. Albouy donnent des résultats semblables [17]. L'un de nous fera une étude critique des expériences faites à l'appareil Wilson.

Nous tenons à remercier le Professeur I. Joliot-Curie pour les conseils bienveillants qu'elle n'a cessé de nous donner au cours de ce travail.

Nous remercions également M. Valadarès pour les nombreuses discussions que nous avons eues avec lui.

Enfin c'est grâce aux allocations que nous a accordées le Centre National de la Recherche scientifique que nous avons pu effectuer ce travail.

Manuscrit reçu le 21 décembre 1950.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] STAHEL E. — *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, 1932. — STAHEL E. et JOHNER W. — *J. Physique Rad.*, 1943, **5**, 97. — ROSENBLUM S., GUILLOT M. et BASTIN-SCOFFIER G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 191.

[2] KINSEY B. B. — *Canadian J. Research.*, 1948, **26**, 404 et 421.

[3] FLAMMERSFELD. — *Z. Physik*, 1939, **114**, 227.

[4] GURNEY. — *Proc. Phys. Soc.*, 1926, **112**, 380.

[5] ARNOULT R. — *Ann. Physique*, 1939, **12**, 240.

[6] ROSENBLUM S., VALADARÈS M. et PEREY M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 385.

[7] RIOU M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1225; *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 185.

[8] SURUGUE J. et TSIEN S. T. — *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, 172.

[9] ALBOUY G. et TEILLAC J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950 **230**, 945.

[10] ROSENBLUM S., VALADARÈS M. et VIAL J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 1088.

[11] CURIE I. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 1225; *J. Physique Rad.*, 1949, **10**, 381.

[12] WARD A. C. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1939, **35**, 322.

[13] RIOU M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 678; *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 185.

[14] TEILLAC J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 1227.

[15] ALBOUY G., FARAGGI H., RIOU M. et TEILLAC J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 1088.

[16] GRÉGOIRE R. — Constantes sélectionnées de Physique nucléaire, 1948.

[17] *C. R. Acad. Sc.* (à paraître).

COMPLÉMENTS A UN TRAVAIL SUR LA STABILITÉ

Par MAURICE PARODI.

Sommaire. — On donne dans ce travail des conditions suffisantes pour que les racines d'une équation que l'on rencontre dans divers problèmes d'Électricité, soient toutes à partie réelle non positive.

Dans une publication antérieure ([1]), nous avons donné des conditions suffisantes pour que les valeurs caractéristiques d'une matrice carrée, à éléments réels, soient toutes à partie réelle non positive. Nous nous proposons de généraliser certains résultats de cette étude.

1. Divers problèmes d'Électricité conduisent à rechercher les conditions que doivent satisfaire les coefficients d'une équation de la forme

$$\begin{vmatrix} \dfrac{a_{11}+b_{11}z}{\alpha_{11}+\beta_{11}z} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \dots\dots\dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & \dfrac{a_{nn}+b_{nn}z}{\alpha_{nn}+\beta_{nn}z} \end{vmatrix} = 0, \qquad (1)$$

le déterminant étant d'ordre n, les a_{ii}, b_{ii}, α_{ii}, β_{ii} réels et $a_{ii}\beta_{ii} - \alpha_{ii}b_{ii} \neq 0$ $(i = 1, 2, \dots, n)$, pour que ses racines soient toutes à partie réelle non positive.

Nous allons donner des conditions suffisantes pour qu'il en soit ainsi et qui demeurent simples quelque soit l'ordre n du déterminant qui constitue le premier membre de l'équation (1), condition qui se ramènent à celles obtenues dans le travail précité quand on fait

$$b_{ii} = +1, \qquad \beta_{ii} = 0, \qquad \alpha_{ii} = 1 \qquad (i = 1, 2, \dots, n).$$

D'après un théorème connu de M. Hadamard, l'équation envisagée ne pourra être satisfaite lorsque seront vérifiées les n inégalités

$$\left|\frac{a_{ii}+b_{ii}z}{\alpha_{ii}+\beta_{ii}z}\right| > \sum_{j \neq i} |a_{ij}| = h_i \qquad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Posons $z = x + iy$ (x, y réels), les relations précédentes s'écrivent

$$(x^2+y^2)(b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2) + 2x(a_{ii}b_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii}) + a_{ii}^2 - h_i^2\alpha_{ii}^2 > 0 \qquad (i = 1, 2, \dots, n). \qquad (2)$$

Si l'on considère une racine à partie réelle positive ($x > 0$) les inégalités (2) seront toujours satisfaites si l'on a

$$\left.\begin{array}{ll} a_{ii}^2 - h_i^2\alpha_{ii}^2 > 0, & b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2 > 0, \\ a_{ii}b_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii} > 0, & (i = 1, 2, \dots, n). \end{array}\right\} \qquad (3)$$

Notons que, compte tenu des deux premières inégalités, la dernière se réduit à

$$a_{ii}b_{ii} > 0 \qquad (i = 1, 2, \dots, n).$$

En effet, supposons $a_{ii}\,b_{ii} < 0$, la dernière inégalité (3) donne

$$0 > a_{ii}b_{ii} > h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii} \qquad (i = 1, 2, \dots, n),$$

soit

$$h_i^4\alpha_{ii}^2\beta_{ii}^2 < a_{ii}^2 b_{ii}^2 \qquad (i = 1, 2, \dots, n),$$

résultat qui est en contradiction avec celui qu'implique les deux premières.

D'autre part, si l'on a

$$a_{ii}b_{ii} > 0,$$

ou bien

$$a_{ii}b_{ii} > h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii}$$

ou bien

$$0 < a_{ii}b_{ii} < h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii}, \qquad \text{soit} \quad a_{ii}^2 b_{ii}^2 < h_i^4\alpha_{ii}^2\beta_{ii}^2,$$

ce qui est impossible, donc

$$a_{ii} > h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii}.$$

Ainsi, des conditions suffisantes pour que l'équation étudiée n'ait pas de racines à partie réelle positive, sont

$$\left.\begin{array}{l} a_{ii}^2 - h_i^2\alpha_{ii}^2 > 0, \; b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2 > 0 \\ a_{ii}b_{ii} > 0 \end{array} \quad (i = 1, 2, \dots, n).\right\} \qquad (4)$$

Remarquons de plus que si l'on choisit a_{ii}, b_{ii}, α_{ii} et β_{ii} positifs $(i = 1, 2, \dots, n)$, les deux premières, relations (4) veulent

$$\frac{a_{ii}}{\alpha_{ii}} > h_i, \qquad \frac{b_{ii}}{\beta_{ii}} > h_i \qquad (i = 1, 2, \dots, n) \qquad (5)$$

et dans ce cas les relations (5) sont suffisantes pour

([1]) *J. Phys. Rad.*, 1949, **10**, p. 200.

que les racines de (1) n'aient pas leurs parties réelles positives. Il apparaît alors que les déterminants

$$\begin{vmatrix} \frac{a_{11}}{\alpha_{11}} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & \frac{a_{nn}}{\alpha_{nn}} \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{vmatrix} \frac{b_{11}}{\beta_{11}} & b_{12} & \dots & b_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{n1} & b_{n2} & \dots & \frac{b_{nn}}{\beta_{nn}} \end{vmatrix}$$

sont du type de M. Hadamard et nous en avons signalé les propriétés dans le travail paru précédemment dans ces colonnes.

Notons que, plus généralement, la distribution des racines de (1) dans le plan complexe peut être étudiée en traçant les cercles (C_i) $(i = 1, 2, \dots, n)$ que représentent les premiers membres des inégalités (2) égalés à zéro, la racine de cette équation se trouvant à l'intérieur du domaine limité par ces n circonférences.

Les équations des cercles (C_i) peuvent s'écrire

$$\left[x + \frac{a_{ii}b_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii}}{b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2}\right]^2 + y^2 + \frac{a_{ii}^2 - h_i^2\alpha_{ii}^2}{b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2} - \frac{(a_{ii}b_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii})^2}{(b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2)^2} = 0;$$

leurs centres o_i $(i = 1, 2, \dots, n)$, ont pour coordonnées

$$\left(-\frac{a_{ii}b_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii}}{b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2}, 0\right) \qquad (i = 1, 2, \dots, n)$$

et leurs rayons les valeurs

$$h_i\frac{|a_{ii}\beta_{ii} - \alpha_{ii}b_{ii}|}{|b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2|} \qquad (i = 1, 2, \dots, n).$$

De ces résultats on déduit de nouvelles conditions pour que l'équation (1) ait toutes ses racines à partie réelle non positive : il suffit que tous les cercles (C_i) se trouvent à gauche de l'axe imaginaire du plan complexe; il vient ainsi

$$\left.\begin{array}{c} (a_{ii}b_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii})(b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2) > 0 \\ |a_{ii}b_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii}| - h_i|a_{ii}\beta_{ii} - \alpha_{ii}b_{ii}| > 0 \\ (i = 1, 2, \dots, n). \end{array}\right\} \qquad (6)$$

Ils permettent également de donner une limite supérieure L des modules des racines de l'équation (1); elle s'écrit

$$L = \max\frac{|a_{ii} - b_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii}| + h_i|a_{ii}\beta_{ii} - \alpha_{ii}b_{ii}|}{|b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2|} \qquad (i = 1, 2, \dots, n)$$

et dans le cas où toutes les racines sont à partie réelle non positive, la condition (6) étant satisfaite, une limite inférieure du module de ces dernières est

$$l = \min\frac{|a_{ii}b_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii}| - h_i|a_{ii}\beta_{ii} - \alpha_{ii}b_{ii}|}{b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2} \qquad (i = 1, 2, \dots, n).$$

2. Le théorème de M. Hadamard permet également d'obtenir des conditions suffisantes pour que l'équation

$$\begin{vmatrix} \frac{a_{11} + b_{11}z + c_{11}z^2}{\alpha_{11} + \beta_{11}z + \gamma_{11}z^2} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & \frac{a_{nn} + b_{nn}z + c_{nn}z^2}{\alpha_{nn} + \beta_{nn}z + \gamma_{nn}z^2} \end{vmatrix} = 0,$$

le déterminant étant d'ordre n, les paramètres a_{ii}, b_{ii}, ..., α_{ii}, ... réels et tels que $\frac{a_{ii}}{\alpha_{ii}} \neq \frac{b_{ii}}{\beta_{ii}} \neq \frac{c_{ii}}{\gamma_{ii}}$ $(i = 1, 2, \dots, n)$, n'ait pas de racines à partie réelle positive.

Il suffit que soient satisfaites les n inégalités

$$\left|\frac{a_{ii} + b_{ii}z + c_{ii}z^2}{\alpha_{ii} + \beta_{ii}z + \gamma_{ii}z^2}\right| > \sum_{j \neq i}|a_{ij}| = h_i \qquad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Posant $z = \rho e^{i\theta}$ (ρ, θ réels), elles veulent

$$\begin{aligned} a_{ii}^2 - h_i^2\alpha_{ii}^2 &+ 2\rho\cos\theta[a_{ii}b_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii}] \\ &+ \rho^2[b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2 + 2(a_{ii}c_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\gamma_{ii})\cos 2\theta \\ &+ 2\rho^3\cos\theta[b_{ii}c_{ii} - h_i^2\beta_{ii}\gamma_{ii}] \\ &+ \rho^4(c_{ii}^2 - h_i^2\gamma_{ii}^2) > 0. \end{aligned}$$

Une racine à partie réelle positive implique $-\frac{\pi}{2} < \theta < \frac{\pi}{2}$; l'équation (1) ne pourra donc avoir de racines à partie réelle positive si l'on a

$$\left.\begin{array}{cc} a_{ii}^2 - h_{ii}^2\alpha_{ii}^2 > 0, & c_{ii}^2 - h_i^2\gamma_{ii} > 0, \\ a_{ii}b_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\beta_{ii} > 0, & b_{ii}c_{ii} - h_i^2\beta_{ii}\gamma_{ii} > 0, \\ \multicolumn{2}{c}{b_{ii}^2 - h_i^2\beta_{ii}^2 > 2|a_{ii}c_{ii} - h_i^2\alpha_{ii}\gamma_{ii}|} \\ \multicolumn{2}{c}{(i = 1, 2, \dots, n).} \end{array}\right\} \qquad (7)$$

En faisant $c_{ii} = \gamma_{ii} = 0$, on retrouve les conditions (3).

Manuscrit reçu le 1 décembre 1950.

FACTEURS DE STABILITÉ DES COMPTEURS GEIGER-MULLER A FENÊTRE MINCE TERMINALE (COMPTEURS CLOCHES A REMPLISSAGE ARGON-ALCOOL)

Par André PAPINEAU,
Commissariat à l'Énergie atomique, Fort de Châtillon (Fontenay-aux-Roses).

Sommaire. — On a déterminé l'influence des différents facteurs (boule terminale du fil central en porte à faux, paroi plane mince en-bout, proportion d'alcool dans le gaz de remplissage, distance entre l'extrémité du fil et la fenêtre terminale) sur le comportement des compteurs à fenêtre terminale. A la suite de ces travaux un type de compteur Geiger-Müller très stable et reproductible a été mis au point.

Introduction. — Des variations des caractéristiques courantes ont été observées au cours de l'utilisation de compteurs Geiger-Müller à fenêtre terminale isolante (mica) :

1° A température constante une variation sensible du seuil Geiger-Müller (tension à partir de laquelle les impulsions sont d'égale amplitude), pouvant aller jusqu'à 40 V était constatée pendant les premières minutes de fonctionnement d'un tel compteur.

2° Durant un fonctionnement continu du compteur au cours duquel les conditions d'utilisation (tension de fonctionnement, source de rayons β et géométrie du dispositif expérimental) n'ont pas varié, on notait, pendant des intervalles de temps égaux, des variations du nombre des impulsions dépassant largement les fluctuations statistiques permises.

3° Ces mêmes variations étaient aussi observées, lorsqu'on faisait des mesures espacées, le compteur n'étant pas sous tension pendant l'intervalle de temps séparant deux mesures. Il était donc quasi impossible de se référer à un étalon de mesure.

4° Enfin, on observait une augmentation du mouvement propre (de l'ordre de 20 pour 100 et même plus) après une utilisation prolongée du compteur à des taux de comptages élevés (supérieurs à 200 coups : s environ).

Il nous a semblé que ces défauts pouvaient être attribués aux charges électriques déposées au cours du fonctionnement du compteur sur ses parties isolantes (fenêtre de mica, boule isolante terminant le fil en porte à faux). Ces isolants prenaient des potentiels mal définis et créaient un champ variable au cours du temps. Pour y remédier nous avons maintenu constant le champ électrique à l'extrémité du compteur en rendant conductrices aussi bien la boule que la fenêtre et en les portant respectivement aux potentiels de l'anode et de la cathode.

Dispositif expérimental. — *Compteurs.* — Un compteur en cuivre rouge de 28 mm de diamètre a servi pour examiner l'influence de la nature et de la grosseur de la boule sur son fonctionnement et pour étudier sa stabilité ainsi que sa fidélité (*fig.* 1).

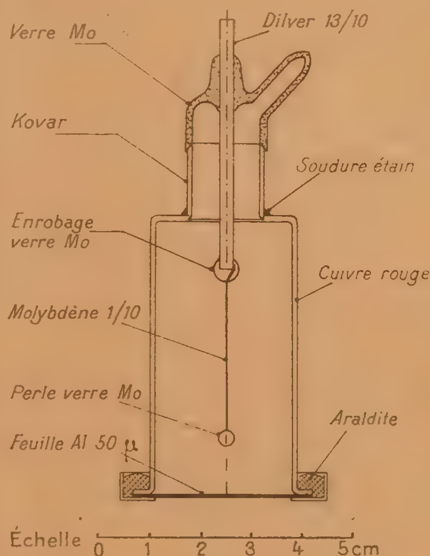


Fig. 1. — Compteur expérimental pour étudier la reproductibilité des mesures.

Un passage verre métal (Kovar et verre Moly) assurait l'étanchéité et un bon isolement entre le fil central et la cathode. La fenêtre en aluminium de 50 μ d'épaisseur était scellée à la coque par du ciment « araldite type 1 nature ». Des précautions ont été prises afin d'obtenir un bon contact électrique entre la fenêtre d'aluminium et le corps du compteur (surface de contact sur une largeur de 3 mm). La sortie du fil central était constituée par une tige de Kovar de 15/10e de millimètre de diamètre; le fil en Moly de 13/100e de millimètre de diamètre était soudé « par points », à l'aide d'une soudeuse électrique, à la tige de Kovar, la soudure

étant enrobée de verre Moly pour éviter des décharges parasites. La boule terminale de l'anode était en verre Moly.

Un autre compteur expérimental a été construit afin d'étudier les effets de la distance entre la boule terminale et la fenêtre (*fig.* 2). Celui-ci était en laiton et avait un diamètre de 51 mm; il était posé sur une platine munie d'un trou central qui était recouvert d'une feuille d'argent de 50 μ d'épaisseur. L'argent était utilisé afin de permettre une soudure à l'étain des passages isolants et de la feuille en une seule opération.

Un système à vis mobile et à écrou fixe permettait

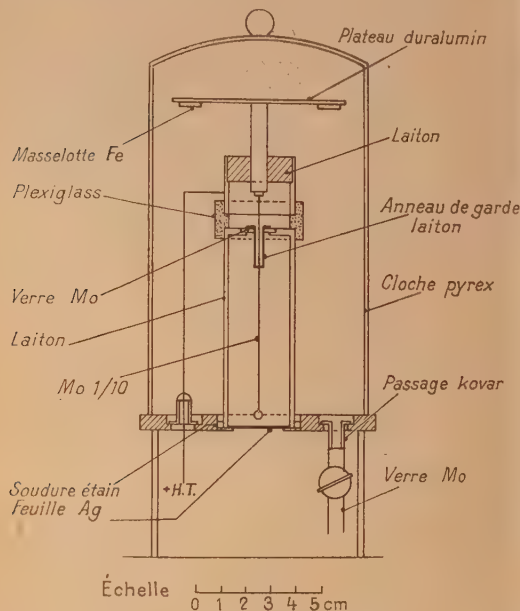


Fig. 2. — Compteur expérimental permettant de faire varier la distance entre l'extrémité du fil central et la fenêtre terminale.

d'introduire dans le compteur une longueur variable du fil central et de modifier ainsi la distance *d* de la feuille d'argent à la boule terminale du fil central (de 5 à 30 mm). Le système vis écrou mis à la tension de l'anode était séparé du corps du compteur par une épaisseur de plexiglass de 8 mm. Le fil central était isolé du corps du compteur par une rondelle de verre au borosilicate dit verre Moly; l'ensemble étant mis sous une cloche en pyrex, le mouvement de la vis était actionné de l'extérieur par un aimant agissant sur deux masselottes de fer doux fixées à un plateau de duralumin solidaire de la vis. La capacité-totale de l'ensemble entre l'anode et la cathode était de 18 pF.

Numération. — Le préamplificateur (adaptateur d'impédance à cathode asservie), l'échelle et la haute-tension étaient des appareils de série du Commissariat à l'Énergie atomique. La lecture des tensions appliquées aux compteurs a été faite au moyen d'un voltmètre à grande résistance donnant une précision de 0,5 pour 100.

Source. — La source utilisée, non canalisée, était un dépôt de Ra $D + E +$ F en équilibre, émetteur de β, les rayons α du polonium étant arrêtés par une mince feuille d'aluminium battu de 25 μ d'épaisseur. Toutes les mesures ont été effectuées sous 6 cm de plomb.

Résultats expérimentaux. — Les mesures ont été faites à des taux de comptage variables. Après chaque ensemble de mesures le mouvement propre du compteur était mesuré et la tension seuil G. M. était vérifiée.

Les paramètres retenus pour les mesures ont été les suivants :

a. le diamètre et la nature de la boule terminale de l'anode;

b. la distance boule terminale de l'anode-fenêtre métallique;

c. le remplissage variable alcool-argon.

1° *Influence du diamètre et de la nature de la boule terminale de l'anode.* — Dans les premières expériences l'anode était terminée par une boule de 1 mm de diamètre en verre Moly à surface non conductrice. Pour une distance boule terminale-fenêtre déterminée, le compteur de diamètre 28 mm avait des paliers courts (100 V environ), mais il était stable; on retrouvait le même palier en augmentant ou en diminuant les tensions appliquées au compteur.

Dans ce même compteur le remplacement de la boule de 1 mm par une boule plus grosse (3 mm) allongeait le palier, mais celui-ci dépendait du sens de la variation des tensions appliquées.

En recouvrant la boule d'une mince pellicule de graphite colloïdal (aquadag) et en la portant au potentiel de l'anode, le palier se trouvait allongé sans que cela entraîne un changement de stabilité et de fidélité du compteur (*fig.* 3). Des résultats identiques ont été observés avec le compteur expérimental sous cloche : avec une boule de verre de 1 mm de diamètre le palier était de 100 V, alors qu'avec une boule conductrice de 3 mm de diamètre et un remplissage identique dans les deux cas, le palier était de 200 V.

Avec une boule isolante de faible diamètre l'insuffisance de la longueur du palier est due au champ intense existant au voisinage de celle-ci; en augmentant les potentiels appliqués à l'anode, le champ croît assez rapidement pour amener la décharge disruptive dans le compteur. Avec une boule isolante de 3 mm l'instabilité du taux de comptage est due aux variations du potentiel pris par cette boule, variations qui dépendent non seulement de la tension

appliquée à l'anode, mais aussi des fluctuations de la densité des charges électroniques superficielles de la boule au cours du comptage.

2° *Influence de la distance d de la boule terminale de l'anode à la fenêtre conductrice.* — Dans le compteur expérimental précédemment décrit, des paliers successifs ont été tracés en faisant varier la distance *d* sans changer le remplissage (alcool 5 mm, argon 100 mm). Les résultats suivants ont été trouvés pour une boule non conductrice de faible diamètre.

Distance *d* (mm).	Longueur du palier (V).	Pente (augmentation rélative du taux de comptage pour 100 V) (pour 100).
29	150	10
27	»	»
25	»	»
23	»	»
21	»	»
19	125	8
17	100	»
15	75	6
13	»	»
11	50	»
9	25	»
7	»	»
5	palier inexistant	—

En deça d'une certaine distance (20 mm environ) et pour le remplissage utilisé, le palier jusqu'alors constant commence à se raccourcir. Cependant, en faisant varier progressivement la distance *d*, nous n'avons pas noté de variations continues dans le taux de comptage, ce qui prouverait que cette distance n'est pas déterminante pour l'efficacité du compteur.

3° *Influence du remplissage.* — Pour des distances *d* déterminées, on a fait varier les proportions d'alcool-argon tout en maintenant une pression totale de 10 cm Hg. Les résultats suivants ont été observés, la boule de 3 mm de diamètre étant conductrice :

Remplissage (mm).	Seuil (V).	Palier (V).	Pente (pour 100)
Distance d (30 mm).			
Alcool 5, argon 95...	740	175	10
» 10, » 90...	940	200	»
» 15, » 85...	1140	150	»
Distance d (18 mm).			
Alcool 5, argon 95...	740	175	10
» 10, » 90...	940	125	»
» 15, » 85...	1140	50	25
Distance d (12 mm).			
Alcool 5, argon 95...	740	50	10
» 10, » 90...	920	inexistant	–
» 15, » 85...	1110	inexistant	–

Pour une distance *d* déterminée, la longueur du palier est fonction du remplissage du compteur. En augmentant la teneur en gaz autocoupeur et par la même en augmentant le seuil du compteur, le palier se raccourcit progressivement. Le palier est d'autant plus court que le seuil est plus élevé et la distance *d* plus courte.

Pour un remplissage habituel (alcool 10 mm,

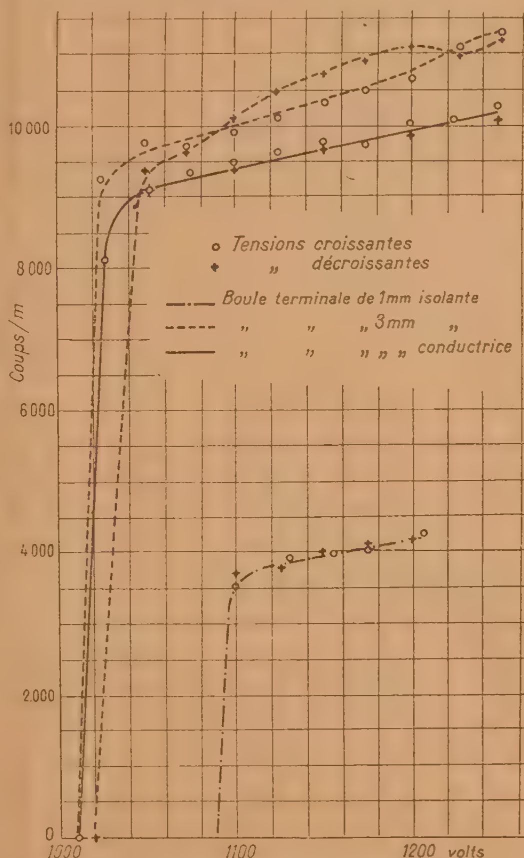


Fig. 3. — Influence du diamètre et de la nature de la boule terminale.

argon 90 mm) la distance limite de la boule *d* est d'environ 20 mm, soit les 4/5 du rayon de la cathode du compteur. Nous avons retrouvé cette valeur de 4/5 pour les deux types de compteurs que nous avons étudiés.

Conclusion. — L'examen des conditions de fonctionnement de ces compteurs a permis la construction de plusieurs compteurs apparentés au type représenté par la figure 2, des modifications de détail y étant apportées. Afin d'obtenir des épaisseurs de parois plus minces, on a remplacé la feuille d'aluminium battu par une mince feuille de mica

(2 mg : cm²), dont la face interne a été rendue conductrice par une couche de graphite colloïdal. La boule terminale de 3 mm de diamètre en verre au borosilicate recouverte de graphite colloïdal a été placée à 12 mm de la fenêtre, le diamètre de la cathode étant de 30 mm.

Ce modèle de compteur rempli d'un mélange alcool 10 mm et argon 90 mm présente les caractéristiques suivantes :

Quel que soit le taux de comptage (jusqu'à 350 impulsions : s) le palier et la pente sont identiques (250 V, 3 pour 100).

A température constante, le seuil G. M. ne varie pas pendant les premières minutes de l'application de la tension sur le compteur.

Avec une source donnée, un dispositif géométrique et une tension d'utilisation invariables, le nombre d'impulsions comptées ne subit pas de variations, aux fluctuations statistiques près.

Aucune variation de mouvement propre n'a été enregistrée, même après un taux de comptage de 500 coups : s.

Nous remercions M. Berthelot qui nous a encouragés à étudier des compteurs à fenêtre terminale métallique, M. Cohen pour les fructueuses discussions que nous avons eues au cours de ce travail, ainsi que M. Mougin pour l'aide efficace qu'il nous a apportée dans l'exécution des mesures.

Manuscrit reçu le 6 février 1951.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 12, JUIN 1951, PAGE 670.

SUR LA DIFFUSION DES NEUTRONS « LENTS » PAR L'OSCILLATEUR HARMONIQUE ISOTROPE

Par ALBERT MESSIAH,

The Institute for Advanced Study, Princeton (N. J.), U. S. A. (1).

Sommaire. — Le comportement de la section efficace totale de diffusion d'un neutron « lent » par un oscillateur harmonique isotrope dans l'état fondamental lorsque l'énergie du neutron incident E est grande par rapport à la séparation des niveaux de vibration, est étudié ici dans le cas général où la masse de l'oscillateur est différente de celle du neutron. Contrairement au cas où ces deux masses sont égales, les fluctuations disparaissent du terme en $\frac{\text{I}}{E}$ du développement asymptotique obtenu.

La section efficace de diffusion σ d'un faisceau monoénergétique de neutrons « lents » par un ensemble de noyaux vibrant dans l'état fondamental, dans un potentiel harmonique isotrope, est donnée par (2)

$$\frac{\sigma}{\sigma_f} = \frac{(\mu+1)^2}{4\mu}\,\frac{1}{\varepsilon}\sum_{n=0}^{[\varepsilon]}\int_{x_-(n)}^{x_+(n)}\frac{x^n\,e^{-x}}{n!}\,dx, \qquad (1)$$

où

$$x_\pm(n) = \frac{1}{\mu}\left(\sqrt{\varepsilon}\pm\sqrt{\varepsilon-n}\right)^2,$$

$$\varepsilon = \frac{E}{h\nu} = \frac{\text{Énergie des neutrons incidents}}{\text{Énergie d'un quantum de vibration}},$$

$$\mu = \frac{M}{m} = \frac{\text{Masse du noyau diffuseur}}{\text{Masse du neutron}},$$

$$\sigma_f = \left\{\begin{array}{l}\text{Section efficace de diffusion}\\ \text{par les noyaux libres.}\end{array}\right.$$

Le symbole $[a]$ signifie : plus grand entier contenu dans a. Le $n^{\text{ième}}$ terme de la somme (1) est la section efficace du choc dans lequel l'oscillateur passe de l'état fondamental à l'état quantique n de vibration.

Placzek a étudié, dans le cas $\mu = 1$, le comportement asymptotique de σ aux fortes énergies (c'est-à-dire $E \gg h\nu$), et montré que (3) :

$$\frac{\sigma}{\sigma_f} \approx 1 + \frac{C(E)}{E}, \qquad (2)$$

où $C(E)$ est une fonction périodique de l'énergie E, de période $h\nu$. Ce phénomène de fluctuations asymptotiques est, en fait, particulier au cas $\mu = 1$. C'est ce que montre la présente étude où nous calculons, dans le cas général, les deux premiers termes du développement asymptotique de l'expression donnée par (1). Nous ne traitons que le cas $\mu > 1$. Le calcul est analogue lorsque $\mu < 1$, et conduit au même résultat.

Utilisant, comme dans le cas $\mu = 1$, le fait que

(1) Maintenant à : University of Rochester, Physics Department, Rochester, N. Y., U. S. A.

(2) *Cf.* NIELS ARLEY, *Danske V. S. M. F. Meddelelser*, 1938, **16**, n° 1, note 3.

(3) *Voir* note (5).

la fonction $\frac{x^n \, e^{-x}}{n!}$ possède pour n grand un maximum aigu au point $x = n$, nous introduisons un développement asymptotique de cette fonction autour de son maximum. Ici cependant, le maximum ne se trouve pas à l'intérieur de l'intervalle d'intégration (x_-, x_+) pour toutes les valeurs de n. Posant en effet

$$n_0 = \left[\frac{4\mu}{(\mu+1)^2}\,\varepsilon\right] = \frac{4\mu}{(\mu+1)^2}\,\varepsilon - \delta \qquad (0 \leqq \delta < 1),$$

on vérifie aisément que si $n \leqq n_0$,

$$x_- < n < x_+$$

et si $n_0 < n \leqq [\varepsilon]$,

$$x_+ < n.$$

Ceci conduit à écrire $\frac{\sigma}{\sigma_+}$ sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\frac{\sigma}{\sigma_f} = \frac{(\mu+1)^2}{4\mu\varepsilon}\Bigg\{ & \sum_{p=1}^{[\varepsilon]-n_0} \int_{x_-(n_0+p)}^{x_+(n_0+p)} \frac{x^{n_0+p}\, e^{-x}}{(n_0+p)!}\, dx \\ & + \sum_{p=1}^{n_0} \int_{x_-(n_0-p)}^{x_+(n_0-p)} \frac{x^{n_0-p}\, e^{-x}}{(n_0-p)!}\, dx \\ & + \int_{x_-(n_0)}^{x_+(n_0)} \frac{x^{n_0}\, e^{-x}}{n_0!}\, dx \Bigg\} \\ = 1 + \frac{(\mu+1)^2}{4\mu}\, & \frac{(R-S)}{\varepsilon}, \end{aligned} \qquad (3)$$

où

$$\begin{aligned} R = & \sum_{p=1}^{[\varepsilon]-n_0} \int_0^{x_+(n_0+p)} \frac{x^{n_0+p}\, e^{-x}}{(n_0+p)!}\, dx \\ & - \sum_{p=1}^{n_0} \int_{x_+(n_0-p)}^{\infty} \frac{x^{n_0-p}\, e^{-x}}{(n_0-p)!}\, dx + \int_0^{x_+(n_0)} \frac{x^{n_0}\, e^{-x}}{n_0!}\, dx - \delta, \end{aligned}$$

$$S = \sum_{n=0}^{[\varepsilon[} \int_0^{x_-(n)} \frac{x^n\, e^{-x}}{n!}\, dx.$$

Il est facile de voir que :

1° S est d'ordre $\frac{1}{\varepsilon}$ au moins;

2° P étant un entier d'ordre ε^α et $\frac{1}{2} < \alpha < 1$, la contribution des termes tels que $p > P$ dans les deux sommes figurant dans R est d'ordre exponentiel.

$(R + S)$ est donc asymptotiquement équivalent à

$$\begin{aligned} R' = \sum_{p=1}^{P} \Bigg\{ & \int_0^{x_+(n_0+p)} \frac{x^{n_0+p}\, e^{-x}}{(n_0+p)!}\, dx \\ & - \int_{x_+(n_0-p)}^{\infty} \frac{x^{n_0-p}\, e^{-x}}{(n_0-p)!}\, dx \Bigg\} \\ & + \int_0^{x_+(n_0)} \frac{x^{n_0}\, e^{-x}}{n_0!}\, dx - \delta. \end{aligned} \qquad (4)$$

Pour montrer que R' tend vers une limite pour ε infini et calculer cette limite, nous utilisons le changement de variable $\xi = \frac{x-n}{\sqrt{n}}$ et introduisons le développement asymptotique en $\left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1}{2}}$:

$$\begin{aligned} \frac{x^n\, e^{-x}}{n!}\, dx & = e^{n\left[\log\left(1+\frac{\xi}{\sqrt{n}}\right) - \frac{\xi}{\sqrt{n}}\right]} \frac{\sqrt{n}}{n!}\, d\xi \\ & \approx \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \left\{ 1 + \frac{\xi^3}{3\sqrt{n}} - \frac{1}{n}\left(\frac{\xi^4}{4} + \frac{1}{12}\right) + \ldots \right\} d\xi, \end{aligned} \qquad (5)$$

qui peut être intégré terme à terme par rapport à ξ [4].

Nous utilisons également le développement suivant les puissances de $\frac{p}{n_0}$ et $\frac{\delta}{n_0}$:

$$\begin{aligned} \xi_+(\pm p) & \equiv \frac{x_+(n_0 \pm p) - n_0 \mp p}{\sqrt{n_0 \pm p}} \\ & = \frac{(\mu+1)}{(\mu-1)} \frac{(\delta \mp p)}{\sqrt{n_0}} + \frac{(\mu+1)}{2(\mu-1)\,n_0^{\frac{3}{2}}} \\ & \quad \times \{ (\mu^2 - 2\mu - 1)\,p^2 \\ & \quad \mp (\mu^2 - 2\mu - 3)\,p\delta - 2(\mu+1)\,\delta^2 \} + \ldots. \end{aligned} \qquad (6)$$

Substituant (5) dans (4) et négligeant les termes d'ordre supérieur, il vient

$$R' \approx R_1 + R_2 + r - \delta, \qquad (7)$$

avec

$$\begin{aligned} R_1 & = \sum_{p=1}^{P} \left\{ \int_{-\infty}^{\xi_+(p)} \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}}\, d\xi + \int_{\xi_+(-p)}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}}\, d\xi \right\} \\ & = \sum_{p=1}^{P} \int_{-\xi_+(p)}^{\xi_+(-p)} \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}}\, d\xi, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_2 & = -\left(\frac{1}{3\sqrt{2\pi n_0}}\right) \sum_{p=1}^{P} \left\{ \int_{-\infty}^{\xi_+(p)} \xi^3\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}\, d\xi + \int_{\xi_+(-p)}^{\infty} \xi^3\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}\, d\xi \right\}, \\ & = -\left(\frac{1}{3\sqrt{2\pi n_0}}\right) \sum_{p=1}^{P} \left\{ \int_{-\xi_+(p)}^{\infty} \xi^3\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}\, d\xi + \int_{\xi_+(-p)}^{\infty} \xi^3\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}\, d\xi \right\}, \end{aligned}$$

$$r = \int_{-\infty}^{\xi_+(0)} \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}}\, d\xi.$$

[4] *Cf.* PEARSON, *Table of incomplete Γ-functions.* Considéré comme développement asymptotique en $\left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1}{2}}$ c'est-à-dire limité à une puissance donnée de $\left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1}{2}}$, le développement (5) est valable même lorsque ξ est infiniment

R_1 s'écrit encore :

$$R_1 = \sum_{p=1}^{P} \left\{ \xi_+(-p) + \xi_+(p) \right\} \frac{e^{-\frac{\bar{\xi}^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}},$$

où $\bar{\xi}$ est un point convenable de l'intervalle $[-\xi_+(p), \xi_+(-p)]$. De (6) on déduit

$$\xi_+(-p) + \xi_+(p) = 2\delta \frac{(\mu+1)}{(\mu-1)} \frac{1}{\sqrt{n_0}} + \frac{(\mu+1)}{(\mu-1)^3} (\mu^2 - 2\mu - 1) \frac{p^2}{n_0^{\frac{3}{2}}} + O\left(n_0^{-\frac{3}{2}}\right),$$

$$\bar{\xi} = \frac{(\mu+1)}{(\mu-1)} \frac{p}{\sqrt{n_0}} + O\left(n_0^{-\frac{1}{2}}\right).$$

D'où, si l'on pose

$$d = \frac{(\mu+1)}{(\mu-1)\sqrt{n_0}}.$$

$$R_1 \approx \sum_{p=1}^{P} d \frac{e^{-\frac{(pd)^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \left[2\delta + \frac{(\mu^2 - 2\mu - 1)}{(\mu+1)^2} (pd)^2 \right]$$

$$\to \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{y^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \left[2\delta + \frac{(\mu^2 - 2\mu - 1)}{(\mu+1)^2} y^2 \right] dy$$

$$= \delta + \frac{(\mu^2 - 2\mu - 1)}{2(\mu+1)^2}.$$

De façon analogue

$$R_2 \approx -2 \sum_{p=1}^{P} \int_{pd}^{\infty} \frac{\xi^3 e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{3\sqrt{2\pi n_0}} d\xi$$

$$= -\frac{4(\mu-1)}{3(\mu+1)} \sum_{p=1}^{P} d \frac{e^{-\frac{(pd)^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \left[1 + \frac{(pd)^2}{2} \right]$$

$$\to -\frac{4(\mu-1)}{3(\mu+1)} \int_0^{\infty} \left(1 + \frac{y^2}{2} \right) \frac{e^{-\frac{y^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} dy = -\frac{(\mu-1)}{(\mu+1)}.$$

grand avec n, auquel cas, en raison du facteur $\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$, tous ses termes sont exponentiellement décroissants. On peut donc intégrer terme à terme quel que soit le domaine d'intégration. On note d'ailleurs que la contribution à l'intégrale du domaine d'intégration : $|\xi| \geq n^{\beta}$ (β arbitrairement petit positif) est d'ordre exponentiel. Ceci justifie le remplacement de la limite inférieure d'intégration $(-\sqrt{n_0} + p)$ par $-\infty$ dans les expressions de R_1, R_2 et r introduites plus loin.

Enfin

$$r \to \frac{1}{2}.$$

Reportant dans (7), il vient

$$R + S \approx R' \to \delta + \frac{(\mu^2 - 2\mu - 1)}{2(\mu+1)^2} - \frac{(\mu-1)}{(\mu+1)} + \frac{1}{2} - \delta = \frac{1}{(\mu+1)^2}, \quad (8)$$

d'où finalement

$$\frac{\sigma}{\sigma_f} \approx 1 + \frac{1}{4\mu\varepsilon}. \quad (9)$$

On voit dans (8) comment δ disparaît du coefficient de $\frac{1}{\varepsilon}$ d'où il résulte que les fluctuations sont reportées aux termes d'ordre supérieur contrairement au cas singulier $\mu = 1$.

Si l'on note que l'énergie cinétique initiale moyenne de l'oscillateur harmonique isotrope est $T = \frac{3h\nu}{4}$, (9) s'écrit encore

$$\frac{\sigma}{\sigma_f} \approx 1 + \frac{T}{3\mu E}. \quad (10)$$

Sous cette forme [5], le second membre s'identifie avec le rapport $\frac{\sigma}{\sigma_f}$ obtenu en supposant que le noyau diffuse comme s'il était libre (le second terme est la correction d'effet Doppler). Il n'en est pas de même dans le cas $\mu = 1$, où subsistent des fluctuations de caractère essentiellement quantique, et où on ne retrouve la formule (10) qu'en remplaçant la fonction $C(E)$ dans (2) par sa moyenne sur une période $C = \frac{h\nu}{4}$.

Je tiens à exprimer ici mes vifs remerciements à M. le Professeur G. Placzek de la communication de ses travaux avant publication et des instructives discussions que j'ai eues avec lui. Je remercie également M. le Professeur J. R. Oppenheimer de la cordiale hospitalité de l'Institute for Advanced Study de Princeton.

[5] La formule (10) est très générale. Elle donne la section efficace de diffusion des neutrons « lents » par des noyaux liés, lorsque l'énergie incidente E est grande par rapport à la séparation des niveaux dans le système diffuseur. Elle est due à M. G. Placzek et doit être publiée ultérieurement dans *Physical Review*.

Manuscrit reçu le 2 décembre 1950.

SURTENSION D'HYDROGÈNE, DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE ET QUESTIONS CONNEXES

Par GENEVIÈVE SUTRA.
Laboratoire de Physique enseignement, Sorbonne.

Sommaire. — On rappelle les principaux travaux sur la surtension, surtout les plus récents. Ils supposaient que l'ion hydrogène est $(H_3O)^+$ et utilisaient les sauts de protons entre cet ion et les molécules d'eau. Récemment nous avons montré que l'ion H^+ est tout simplement le proton, d'où l'inutilité de ces sauts.

Les auteurs ont distingué entre la surtension minimum et celle à courant variable; nous montrons que la première n'est pas une surtension, mais la tension normale d'équilibre; nous donnons pour la première fois une théorie de l'effet de température pour la surtension minimum. Nous reprenons aussi la théorie de la surtension à densité de courant variable; une couche d'ions adsorbés se formerait d'abord, ce qui nous amène à étudier la double couche au contact d'un métal et d'une solution. Nous montrons qu'elle est formée d'ions très séparés les uns des autres par des molécules d'eau. Cette conception explique : 1° les divergences entre les auteurs au sujet de la capacité de la couche; 2° la plus grande capacité d'une couche formée d'ions négatifs, moins hydratés, donc plus serrés. Le mécanisme qui détermine le courant est ensuite la pénétration des protons dans l'électrode; la surtension se présente simplement comme nécessaire pour faire pénétrer des ions + dans une couche déjà garnie. On retrouve ainsi la formule logarithmique de Tafel *sans coefficient arbitraire*; le calcul de l'intensité i_0 à surtension nulle est possible et d'accord numériquement avec les faits expérimentaux.

1. Problème de l'ion H^+ en solution aqueuse. — Ce problème a fait l'objet d'une conférence récente de E. Darmois [1]. Nous la résumons succinctement :

1° L'ion H^+ est *un proton libre*, encagé dans des molécules d'eau; il possède dans cette cage un chemin moyen λ. En appliquant au proton la théorie de Drude-Lorentz imaginée pour les électrons libres des métaux, on peut calculer la conductibilité en fonction de λ et inversement; on trouve $\lambda = 2.10^{-9}$ cm à 25° C.

2° La cage la plus simple est formée de quatre molécules d'eau au contact; la sphère tangente intérieurement aux quatre molécules a un rayon d'environ 0,28 Å; la corde moyenne d'une sphère de rayon R est $\frac{4R}{3}$, ici 0,36 Å. L'ordre de grandeur est correct, compte tenu de la forte déformation par l'attraction du proton.

3° La chaleur d'hydratation de l'ion H^+ est celle de modification de la structure de l'eau autour du proton, soit de l'ordre de 250 kcal : mole.

4° Cette conception est d'accord avec l'inexistence d'un effet Raman de l'ion présumé $(H_3O)^+$.

5° Elle explique aussi la pénétration de l'hydrogène dans le fer lors de l'électrolyse ou de l'attaque chimique. En collaboration avec E. Darmois [2], j'ai pu rendre compte quantitativement de cette pénétration en supposant que l'attaque chimique est précédée d'une adsorption des ions H^+, lesquels peuvent ensuite pénétrer dans le métal où ils donnent de l'hydrogène atomique, qui diffuse vers les cavités du métal. Cette dernière idée m'a semblé pouvoir s'appliquer au problème de la surtension d'hydrogène.

2. Surtension d'hydrogène. Résultats expérimentaux. — La tension de dépôt de l'hydrogène à la cathode d'un voltamètre est en général plus négative que le potentiel réversible de l'hydrogène dans la même solution. La différence η est appelée surtension; le nombre des travaux la concernant est considérable. Pour la littérature antérieure à 1936, on pourra se reporter au livre de S. Glasstone : *Electrochimie des solutions* [3]. Nous citerons plus loin des travaux de l'auteur sur la question. Un exposé dû à Wirtz [4] a paru en 1938. La même année, Bowden et Agar [5] ont publié une revue très complète où se trouvent définies les différentes sortes de surtensions. Nous parlerons plus loin des travaux postérieurs à 1938.

Les auteurs ont généralement distingué entre la surtension minimum et la surtension à densité de courant importante. La première correspond à un dégagement très faible, une bulle toutes les deux minutes par exemple; elle aurait une certaine valeur pour un métal donné; nulle sur platine platiné par définition, elle prendrait des valeurs élevées sur certains métaux comme le plomb et le mercure. La deuxième dépend précisément de la densité de courant. Un certain nombre d'auteurs admettent entre η et i une relation logarithmique dite de Tafel.

Pour les fortes surtensions, on aurait

$$\eta = b \log_{10} \frac{i}{i_0} \cdot \quad \text{avec} \quad b = 0,11 \text{ V environ.} \qquad (1)$$

i_0 varie avec le métal et avec la température. D'après Bowden [6], entre 0° et 72° C, on aurait $b = \frac{2,3RT}{\alpha \mathcal{F}}$, où $\mathcal{F}$ est le Faraday et α un coefficient constant qui serait égal à $\frac{1}{2}$ pour beaucoup de métaux. L'énergie d'activation de i_0 serait de 10 à 20 000 cal : mole. Bowden [7] trouve que, entre les pH 0,8 et 6,6 i_0 est indépendant du pH (*voir* Tableau II pour les valeurs de i_0). La variation de i_0 avec la composition de la solution a été étudiée par Frumkin et autres [8], par de Béthune et Kimball [9] avec des cathodes de mercure. Il semble bien établi que le résultat de Bowden s'applique; la relation entre η et i est indépendante de $[H^+]$ en solution acide diluée.

Les « droites de Tafel » ne sont pas toujours droites et b peut être différent de 0,11. Dans un travail de Bowden et Rideal [10], b est de l'ordre de 0,11 pour Hg et Hg platiné, mais l'argent amalgamé donne 0,27 et le carbone 0,84. Glasstone [11] trouve même pour le plomb dans SO_4H_2N une véritable courbe d'équation

$$\eta = 0,732 + 0,06 \log_{10} i - \frac{0,032}{\log_{10} i - 1,105}. \qquad (2)$$

On trouve de même une courbe pour Pt dans l'exposé de Baars [12].

3. Théories proposées pour expliquer la surtension. — Les théories du phénomène sont nombreuses; elles se proposent toutes de retrouver la loi logarithmique. On y admet d'habitude que les ions $(H_3O)^+$ produisent finalement de l'hydrogène gazeux *à l'extérieur du métal*. Le courant est proportionnel au nombre des ions qui se déchargent et inversement proportionnel au temps que dure cette décharge, d'où la recherche du processus le plus lent qui doit déterminer la vitesse de la réaction. On a proposé successivement divers processus.

1° *Transport de* $(H_3O)^+$ *à une couche adsorbée sur l'électrode*. — D'après Stearn et Eyring [13] l'énergie d'activation de ce processus serait très faible.

2° *Transfert d'ions vers l'électrode avec décharge par les électrons du métal*. — C'est le mécanisme invoqué par Erdey-Gruz et Volmer [14], par Frumkin [15]; en affectant d'un facteur α le travail de la surtension, on retrouve par la théorie la valeur de b donnée plus haut; il faut donc faire $\alpha = \frac{1}{2}$ pour obtenir le b de Tafel. Bowden [5] arrive tout de suite à cette relation en supposant que l'énergie d'activation nécessaire est W en l'absence de surtension, donc $W - \alpha\eta\mathcal{F}$ avec surtension. Si la distribution d'énergie des ions est maxwellienne, le nombre d'ions déchargés par seconde est

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{W - \alpha\eta\mathcal{F}}{RT}\right),$$

ce qui est la formule de Tafel pour $\alpha = \frac{1}{2}$, *à condition que* N_0 *soit constant*. Or cette dernière condition n'est sûrement pas exacte; nous verrons plus loin que N_0 augmente avec η.

La même idée a été développée d'un point de vue quantique par Gurney [16]; avec quelques approximations, cet auteur retrouve la relation logarithmique avec un coefficient arbitraire analogue à α.

3° *Combinaison des atomes* H *sur l'électrode pour donner l'hydrogène gazeux*. — Tafel [17] avait songé à ce mécanisme. Si n est le nombre des atomes H adsorbés par centimètre carré, on aurait pour la pression de dissolution $P = kn^2$; on doit donc avoir

$$\eta = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log \frac{n}{n_0} \quad \text{ou} \quad \frac{i}{i_0} = \exp\left(\frac{2\mathcal{F}\eta}{RT}\right),$$

ce qui donne pour b le quart de la valeur de Tafel.

4° *Dégagement de* H_2 *sous forme de bulles de gaz*. — Le rôle de ce processus semble peu important, le dégagement du chlore pouvant avoir lieu avec une surtension très faible.

Une série très importante de travaux théoriques ont été faits plus récemment par Eyring et un certain nombre de ses élèves. Ils se rattachent à la *théorie de la vitesse absolue de réaction* [18]. Rappelons que toute réaction procède de l'état initial à l'état final en passant par un *état intermédiaire activé*. Eyring, Glasstone et Laidler [19] appliquent les résultats de la théorie à la surtension, considérée comme en relation avec l'énergie d'activation du processus le plus lent; ce serait une *surtension d'activation*, au sens de Bowden. La théorie donne pour la constante de vitesse $k' = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F}{RT}}$ (k, constante de Boltzmann; h, constante de Planck; ΔF, énergie libre d'activation). Pour une électrode réversible, il y a une réaction *directe* de constante k'_1, d'énergie libre ΔF_1 et une réaction *inverse* avec k'_2 et ΔF_2. Quand on applique une surtension η, une fraction $\alpha\eta$ agit pour *diminuer* ΔF et la fraction $(1 - \alpha)\,\eta$ pour *augmenter* ΔF_2.

D'où

$$k''_1 = k'_2\, e^{\alpha\eta \frac{\mathcal{F}}{RT}} \qquad (3)$$

et

$$k''_2 = k'_2\, e^{1-\alpha,\eta \frac{\mathcal{F}}{RT}}. \qquad (4)$$

Les vitesses de réaction sont $v_1 = k''_1 C_1$ et $v_2 = k''_2 C_2$ où les C sont les activités des substances réagis-

santes initiale et finale. Le courant est $i = (v_1 - v_2)\frac{\mathcal{F}}{N}$. *Si la surtension est assez forte*, la réaction inverse est négligeable et l'on a

$$i = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F_1}{RT}} e^{\alpha\eta\frac{\mathcal{F}}{RT}} C_1 \tag{5}$$

ou

$$i = i_0 e^{\alpha\eta\frac{\mathcal{F}}{RT}}. \tag{6}$$

De nouveau, si l'on veut retrouver la valeur de Tafel, il faut faire $\alpha = \frac{1}{2}$, ce qui signifie que *la barrière de potentiel est symétrique.*

Les auteurs prétendent tirer davantage de leurs formules; utilisant les nombres que nous verrons plus loin au Tableau II, négligeant ceux qui les gênent, ils trouvent que C_1 doit être la même quelle que soit la nature de l'électrolyte et celle de l'électrode. D'où la conclusion que *les protons sont fournis non par les ions* $(H_3O)^+$, *mais par l'eau*, dont la concentration est constante. Les mêmes idées sont développées par Kimball [20] qui raisonne sur les courbes d'énergie potentielle de la figure 1; la courbe ABCD se rapporte à l'atome, la courbe ECFG à l'ion. Au point d'intersection C, la « résonance quantique » arrondit les courbes qui ne se coupent plus; la charge aurait lieu en C. $E_B - E_C$ est l'énergie d'activation du processus de charge. Les équations de Kimball sont très compliquées. La question est reprise par Kimball, Glasstone et Glassner [21] qui se demandent si le η de la formule (3) est le potentiel réel de l'électrode ou seulement la surtension, question que nous résoudrons plus loin. Ils aboutissent à admettre trois couches superposées sur l'électrode, toutes formées de molécules d'eau, avec transfert de protons d'une molécule à l'autre, avec formules également très compliquées. Nous avons déjà signalé le travail expérimental de Kimball et de Béthune [9]; on y trouve des « courbes » de Tafel. A. J. de Béthune [22] fait le point de tous les travaux précédents; avec deux couches adsorbées, il se met d'accord avec l'expérience, à condition d'admettre que les protons viennent de l'eau ou bien que la couche d'ions H^+ adsorbés est *saturée* quelle que soit $[H^+]$. L'étude de l'effet d'une addition de sel à l'acide serait plutôt en faveur de la deuxième hypothèse. Un effet de sel positif a été vu par Frumkin [23].

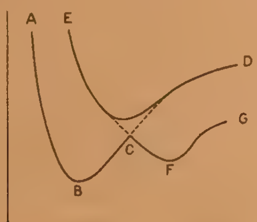


Fig. 1.

A côté de ces travaux de l'école d'Eyring, nous signalerons ceux de R. Audubert et de ses élèves [24]; leur théorie ressemble aux théories phénoménologiques précédentes. Nous procéderons autrement.

4. **De quelle nature est la couche d'adsorption ?** — Il n'est plus question de molécules d'eau qui fixent ou lâchent des protons; les hypothèses de l'école d'Eyring sont donc inutilement compliquées. De plus tous ces auteurs ignorent systématiquement les travaux antérieurs aux leurs sur la double couche électrique, par exemple ceux de Gouy (1909) et de Stern (1924) [25]. M. Darmois a fait en 1940 [26] un exposé des « travaux récents sur la double couche électrique ». Nous y renvoyons le lecteur, donnant seulement quelques indications sur la théorie de Stern. D'après ce dernier, une couche d'ions serait adsorbée sur la surface de l'électrode; à partir de cette couche vers la solution existe la couche diffuse d'ions que Gouy pensait devoir s'étendre jusqu'à l'électrode. La figure 2 représente la marche des potentiels sur une perpendiculaire à l'électrode; on voit sur cette figure en L le « puits » ou « pic » de potentiel. En appelant σ_0, σ_1 et σ_2 les densités de charge en O, L et dans la couche diffuse, on a $\sigma_0 + \sigma_1 + (\sigma_2) = 0$. Si V_0, V_1 et $V_2 = 0$ sont les potentiels correspondants, on aurait

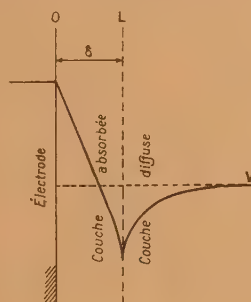


Fig. 2.

$$K_0(V_0 - V_1) = \mathcal{F} Z \left[\frac{1}{2 + \frac{1}{C}\exp\left(\frac{\Phi_- - \mathcal{F}V_1}{RT}\right)} - \frac{1}{2 + \frac{1}{C}\exp\left(\frac{\Phi_+ + \mathcal{F}V_1}{RT}\right)} \right] + 2\sqrt{\frac{DRTc}{2\pi . 18}} \sinh\left(\frac{\mathcal{F}V_1}{2RT}\right), \tag{7}$$

K_0, capacité de la couche adsorbée par centimètre carré; Z, nombre de molécules d'eau sur 1 cm²; Φ_- et Φ_+, potentiels d'adsorption spécifique pour

$V_1 = 0$; D, constante diélectrique de l'eau; c, concentration de la solution en fraction molaire. Le premier membre de (7) est σ_0; les deux expressions du deuxième membre sont σ_1 et σ_2 en valeur absolue; σ_2 est la valeur de Gouy. J. Saint-Léger Philpot [27] a donné une expression plus simple, Frumkin également. On trouve souvent la notation $V_1 = \zeta$, où ζ est le *potentiel électrocinétique.* Dans le cas de la surtension d'hydrogène, les ions adsorbés sont des ions H^+. Dans la théorie de Volmer, on considérait ζ comme nulle et de plus la concentration des ions adsorbés comme proportionnelle à $[H^+]$. En introduisant ζ, Frumkin [23] avait levé ces deux objections et obtenu la formule

$$\eta = \zeta + \frac{2RT}{\mathcal{F}} \log i - \frac{2RT}{\mathcal{F}} \log[H^+] + \text{const.} \qquad (8)$$

Elle donne le b de Tafel, mais exige que η dépende de $[H^+]$; il faut donc admettre une saturation de la couche.

5. **Capacité au contact mercure-solution.** — Elle a été l'objet de nombreux travaux :

1° On verra dans l'exposé de M. Darmois les valeurs déduites des courbes électrocapillaires : 18 à 20 μF pour une adsorption d'ions + et une valeur variable pour les ions —.

2° Dans le travail de Bowden et Rideal cité plus haut [8], employant un galvanomètre à corde, les auteurs ont mesuré la quantité d'électricité nécessaire pour augmenter de 0,1 V la différence de potentiel entre la cathode et une solution de SO_4H_2 N/5; ils trouvent en moyenne 6.10^{-7} Cb : cm² d'une surface de mercure; par exemple avec 4.10^{-5} A : cm², V passe de — 0,3 à — 1,1 V en 0,12 s. Les auteurs croient que cette quantité d'électricité correspond au dégagement d'une certaine quantité d'hydrogène qui reste sur la cathode. *Il est plus naturel de penser qu'il s'agit de la formation d'une couche d'ions* H^+ *adsorbés.* Le quotient $6.10^{-7} : 0,1 = 6.10^{-6}$ F est alors la capacité. Avec d'autres métaux, les auteurs ont obtenu des résultats analogues, avec des valeurs plus grandes de Q et variables avec l'état de la surface. Ils admettent que la surface accessible est variable d'un métal à l'autre par centimètre carré de surface apparente, par exemple 2 à 3 cm² pour Pt brillant et 2 000 cm² pour Pt en noir, de sorte qu'on aurait $V = \beta\Gamma +$ const. où β est indépendant du métal à condition d'employer la surface accessible. Ce résultat est inexplicable avec l'hydrogène gazeux qui doit s'attacher de façon variable sur les différents métaux; il est plus naturel avec les ions et Γ désigne alors leur densité superficielle. Il faut faire des réserves sur la surface apparente du platine. A l'appui des expériences de Bowden citons les relevés oscillographiques de Erdey-Gruz et Volmer [14]; on y constate une augmentation linéaire de la tension avec le temps. Un autre travail de Bowden [28] s'occupe de la charge d'une anode, mais seulement pour Pt; ici il doit y avoir pénétration de l'oxygène dans le métal; on trouve effectivement une capacité de 110 μF.

3° Philpot [27] mesure la charge emportée par des gouttes de mercure et admet que c'est le σ_0 de Stern; il peut calculer ainsi K_0; on trouve 23,3 et 53,7 μF pour les densités + et — pour HCl

4° Frumkin et Butler indiquent aussi des mesures différentes pour V positif ou négatif, soit 20 ou 40 environ. Il y a donc des divergences entre les valeurs absolues, mais aussi des C plus grands pour les ions — que pour les ions +.

Nous expliquerons successivement ces résultats Dans des recherches antérieures [29], j'ai étudié l'hydratation des ions et montré qu'elle est plus grande pour les cations que pour les anions de même charge et de même rayon cristallin. Quand

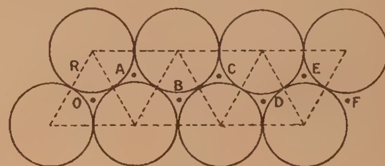


Fig. 3.

les ions H se fixent sur une cathode de mercure leur répulsion mutuelle les maintient à une certaine distance les uns des autres. Nous montrerons plus loin que la valeur 6 μF de Bowden est probablement la meilleure; avec un V de 2 V, la densité est 12.10^{-6} Cb : cm², soit celle de 75.10^{12} ions H^+ chacun d'eux occupe une surface de $\frac{400}{3}$ Å². Si leur arrangement est carré, leur distance moyenne serait $\frac{20}{\sqrt{3}} = 11,5$ Å; si l'arrangement est triangulaire comme plus loin, la distance est $a = 17,5$ Å. On peut supposer (*fig.* 3) que les molécules d'eau pavent l'électrode en close-packing. L'ion central étant en O, le plus proche peut être en A, B, C, D, E, F, etc. Les distances à O sont $0,577.2R$; $1.2R$; $1,527.2R$; $2.2R$; $2,516.2R$; $3.2R$, etc., soit $n.2R$ et $\left(n + \frac{1}{2}\right) 2R$ pour les grandes distances. 17,5 Å correspond à six diamètres de la molécule d'eau.

Quand on augmente V, les ions doivent augmenter en nombre, leur distance décroît; nous venons de voir que, pour les V de l'ordre de 2 V, cette distance est encore très grande. A-t-on le droit alors d'appliquer les formules de l'électrostatique et de considérer le champ d'une telle distribution comme constant ? C'est ce que supposent tous les auteurs qui ont mesuré des capacités; Stern aussi dessine une droite pour la variation du potentiel entre

la couche des ions et l'électrode. Bowden au contraire mesure $\frac{dQ}{dV}$; il vérifie ensuite que ce rapport est constant pour le mercure dans SO_4H_2 et dans le cas des ions H^+; même pour une faible pénétration de l'hydrogène dans le mercure, 6 est une limite supérieure.

Pourquoi alors trouve-t-on $20\,\mu F$ et plus dans les mesures de C au lieu des 6 de Bowden ? Nous croyons qu'il faut expliquer cette divergence par *l'inhomogénéité du champ entre les ions adsorbés et l'électrode.*

Le problème du champ d'un système de charges ponctuelles régulièrement espacées a été traité dans les recherches maintenant classiques de Madelung [30], qui ont servi en fait à calculer l'énergie réticulaire des cristaux. Ses formules sont un peu compliquées et, pour le cas qui nous occupe, des calculs plus élémentaires suffisent. D'après le schéma donné au début pour l'ion H^+, on calcule que l'ion peut s'approcher de l'électrode à une distance $\delta = R\left(1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\right) \cong 2$ Å. Or les ions sont à une distance de 20 Å environ les uns des autres; sous un ion A, le champ est $\frac{2e}{\delta^2}$; le champ de A sous l'ion voisin B est $\frac{2e\delta}{(a^2+\delta^2)^{\frac{3}{2}}}$; comme $\frac{\delta}{a} = \frac{1}{10}$, ce dernier champ est le 1/1000 du précédent. Il est donc suffisant de tenir compte du champ de A jusqu'à une certaine distance; on peut prendre un triangle équilatéral ABC, décrire autour des sommets trois cercles de rayon $\frac{a}{2}$ et évaluer la moyenne du champ dans ces cercles. On trouve ainsi

$$\bar{E} = \frac{16e}{\lambda^2}\left[1 - \frac{\delta}{\sqrt{\frac{a^2}{4}+\delta^2}}\right],$$

Si l'on suppose d'autre part la charge e répartie uniformément sur la surface du triangle, la densité est $\sigma = \frac{4e}{a^2\sqrt{3}}$ et le champ correspondant $E_0 = \frac{16\pi e}{a^2\sqrt{3}}$. on voit que $E_0 = 2{,}26\,\bar{E}$. L'emploi des formules d'électrostatique multiplie donc C par un facteur plus grand que 2. En faisant nos moyennes, nous avons admis la même constante diélectrique pour les actions normales et les actions obliques, qui s'exercent à travers plusieurs molécules d'eau; si la constante diélectrique oblique est plus grande, $\frac{E_0}{\bar{E}}$ augmente. On montre ainsi que le désaccord entre la mesure « directe » de Bowden et les mesures des autres auteurs est bien dû à l'inhomogénéité du champ entre les ions et l'électrode. Les mêmes considérations jouent pour les ions négatifs; les C de 40 ou 50 sont donc plusieurs fois trop grands. Reste à expliquer la différence entre les C pour les ions + et —. Philpot mesure Q pour 1 cm² à V constant et fait le rappotr $\frac{Q}{V}$; le rapport $\frac{Q_-}{Q_+} = 0{,}43$ pour HCl; il doit représenter le rapport inverse des surfaces occupées par un ion sur l'électrode. Les ions H^+ sont donc moins serrés que les ions Cl^- pour le même V; *cela tient tout simplement à ce qu'ils sont plus hydratés.* Si la surface pour H^+ est $\frac{400}{3}$ Å², celle pour Cl^- est 57 Å², ce qui correspond, dans le cas d'un arrangement triangulaire, à une distance de 11,5 Å ou quatre diamètres de l'eau.

Champ au voisinage de l'électrode. — Sur le mercure les ions n'ont pas probablement une position fixe; c'est donc le champ moyen qui est intéressant. Appliquons les formules habituelles en réduisant de trois fois la valeur obtenue. Supposons que $V - \zeta = 1$ V; avec $C = 20\,\mu F$, la densité est 6.10^4 U.E.S.; avec $\varepsilon = 1$, le champ sera $24\pi.10^4$ U.E.S. ou $2{,}26.10^8$ V : cm, en divisant par 3, on a $0{,}75.10^8$ V : cm. Même pour des V de 0,1 V, le champ est de l'ordre de ceux qui peuvent extraire *à froid* les électrons des métaux. On pourrait donc supposer que les électrons sortent du métal et que H atomique se forme à l'extérieur de celui-ci. Millikan et Lauritsen par expérience, Fowler et Nordheim [31] par la théorie trouvent pour la densité de courant en fonction du champ une expression de la forme $i = CE^2 e^{-\frac{\beta}{E}}$, avec $\beta = 2{,}1.10^8\,\chi^{\frac{3}{2}}$; où χ est le travail d'extraction du métal; on devrait prévoir une relation entre χ et la surtension. Le Tableau I donne les η minimum d'après Thiel (1913) et les χ d'après Reimann (*Thermionic emission*)

	η.	χ.		η.	χ.
Pt..........	0	6,28	Mo..........	0,168	4,15
Au..........	0,017	4,90	Sn..........	0,19	4,33
Ag..........	0,097	4,74	C (graphite).	0,335	4,0
Ni..........	0,137	5,02	Ta..........	0,39	4,12
W..........	0,157	4,54	Hg..........	0,57	4,52

Les η croissent, les χ suivent une marche quelconque. Les η précédentes sont les surtensions minimum. Pour les η à courant variable, la relation de Tafel doit jouer quand elle s'applique. Dans les expériences de Glasstone [11], la relation (2) donne pour le b de Tafel la valeur

$$b = 2{,}3\,i\frac{d\eta}{di} = 0{,}06 + \frac{0{,}032}{(\log_{10} i - 1{,}105)^2}. \qquad (9)$$

On voit que b tend vers 0,06 pour les grandes valeurs de i; chez Glasstone, i varie de 18 à 600 en valeur relative; b varie ainsi de 1,42 à 0,07. Si l'on adopte (2) et (9), on voit en tout cas que b diminue quand i ou η augmentent. La formule de Fowler donne

$$\frac{2{,}3}{b} = \left(\frac{2}{E} + \frac{\beta}{E^2}\right)\frac{dE}{d\eta}. \qquad (10)$$

E augmente à peu près linéairement avec η; on a donc $\frac{dE}{d\eta} = \text{const.}$ et (13) indique que $\frac{1}{b}$ diminue quand η augmente; l'hypothèse d'une émission d'électrons à froid par le métal ne semble donc pas convenir. On est ainsi ramené à l'hypothèse déjà faite pour la pénétration de l'hydrogène dans le fer. Nous allons essayer de donner à cette hypothèse une forme quantitative.

6. **Essai d'une théorie de la surtension.** — *a. Surtension minimum.* — Nous allons montrer qu'elle correspond, contrairement à l'opinion répandue, à un phénomène sensiblement réversible. Dans nos idées, l'hydrogène est formé *dans le métal.* Quand se dégage la première bulle, le métal est saturé d'hydrogène sous la bulle; la solubilité s correspond à la pression de 1 atm; la concentration des protons est $[H^+]_l$ dans le métal, proportionnelle à s; la tension de dissolution de l'hydrogène l'est aussi. Si la théorie des piles réversibles s'applique, le potentiel d'électrode est de la forme $\frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{[H^+]}{[H^+]_l}$ où $[H^+]$ est la concentration dans la solution. Les mesures de η sont faites en retranchant de ce potentiel celui de l'électrode « réversible » de platine platiné *dans le même électrolyte.* Le potentiel de l'électrode de platine s'écrira $\frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{[H^+]}{[H_+]_0}$ où $[H^+]_0$ est la concentration dans le platine. Dans la différence, $[H^+]$ s'élimine, d'où le résultat déjà vu. On a alors

$$\eta_m = \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{[H^+]_0}{[H^+]_l}, \qquad \text{où} \quad [H^+]_l = KS. \qquad (11)$$

Quand on passe du platine au mercure, s diminue beaucoup, η croît en valeur absolue. De même quand la pression varie, s varie comme $p^{\frac{1}{2}}$ pour les deux électrodes; dans la différence, p disparaît; d'après Bircher et Harkins [32], η ne dépend pas de p; il résulte de ce qui précède que *la surtension minimum n'est pas une surtension* mais la différence de potentiel entre deux électrodes chargées différemment en hydrogène et qui plongent dans le même électrolyte. On voit l'erreur commise dès le début des études sur la surtension; *il n'y a aucune raison pour que tous les métaux aient le même potentiel « réversible » sous* 1 atm.

On peut aller plus loin et esquisser une théorie du coefficient de température de la surtension minimum. Fowler et Guggenheim [33] ont fait la théorie de l'absorption de l'hydrogène :

1° par les mauvais solvants tels que Ni, Co, Cu, (Hg), etc.;

2° par les meilleurs solvants tels que Zr, Th, (Pt).

Sous pression constante, les premiers ont une solubilité s donnée par

$$\log s = \alpha - \frac{W_h + \frac{\chi_d}{2}}{kT}, \qquad (12)$$

où W'_h est une énergie potentielle supposée uniforme dans le volume où les protons se déplacent et χd l'énergie de dissociation d'une molécule H_2 en deux atomes. Les deuxièmes obéissent à une formule analogue

$$\log s_0 = \beta - \frac{W'_h + \frac{\chi_d}{2}}{kT}, \qquad (13)$$

où W'_h est l'énergie de fixation d'un atome H sur (ou dans) le métal, quantité négative. Comme

$$\eta_m = \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{s_0}{s},$$

on vérifie de suite que

$$\frac{d\eta_m}{dT} = \frac{\eta_m}{T} - \frac{W}{\mathcal{F}T}, \qquad \text{avec} \quad W = -W'_h + W_h \quad (14)$$

W_h doit être assez faible vis-à-vis de $-W_h$ qui ne dépend que du platine, d'où une constance approximative de $\frac{d\eta_m}{dT}$. C'est le résultat expérimental de Bircher et Harkins [32], qui trouvent $\frac{d\eta_m}{dT} = -0{,}002$ pour différents métaux dont Hg. En faisant dans (14) $\frac{d\eta_m}{dT} = -0{,}002$ et $\eta_m = 0{,}15$ (Cu) on trouve $W = 75\,000$ joules.

b. Surtension à courant variable. — Du fait que le b de Tafel est le même pour tous les métaux, la surtension variable devrait faire intervenir un mécanisme indépendant du métal. Nous considérons comme démontré que l'électrolyse est précédée d'une adsorption d'ions H^+ sur l'électrode. D'après Bowden et Rideal, cette adsorption s'effectue en un temps qui est de l'ordre de $1/10^6$ de seconde. Le débit de courant exige le passage d'un proton de cette couche dans l'électrode, opération probablement très rapide. *Nous supposerons que l'ensemble de ces processus représente le stade le plus lent de l'opération.*

En l'absence d'une différence de potentiel extérieure, la fixation d'un ion H^+ dégage une énergie « d'adsorption » W_0 (Φ_+ de Stern). *Pour le mercure,* W_0 a une valeur bien définie, la même en tous les points et qui doit être de l'ordre du travail d'attraction de l'ion par son image dans la surface. En admettant que l'ion vient de très loin jusqu'à la distance δ, le travail s'écrira $\frac{e^2}{2\varepsilon}\delta$, où ε est la constante diélectrique de l'eau au voisinage des ions adsorbés. Avec $\delta = 2\,A$, on calcule $\frac{375\,000}{\varepsilon}$ joules : ion-g. La valeur W_0 ne peut convenir que pour les garnissages très faibles de la surface. Quand celle-ci contient déjà un certain nombre d'ions, appelons θ la fraction des sites possibles actuellement garnie; il faut diminuer W_0 d'une « énergie d'interaction » W (0) entre l'ion qui se présente et ceux déjà fixés. *Pour*

tous les métaux solides, la surface est beaucoup moins régulière que pour le mercure et il est probable que les énergies d'adsorption varient suivant l'emplacement, même pour les faibles garnissages; nous reviendrons plus loin sur ce point.

Dans le stade lent esquissé plus haut, l'état initial est un proton (encagé) dans la solution, l'état excité un proton (sec) dans le métal. Si V est le potentiel (négatif) de l'électrode par rapport à la solution, le travail électrique fourni est $|V|\mathcal{F}$. L'ion se fixe d'abord dans la couche d'adsorption, avec dégagement d'énergie $W_0 - W(\theta)$; puis le proton échappe à sa cage, mettant en jeu l'énergie d'hydratation H; enfin il pénètre dans le métal dégageant une énergie « d'entrée » P. La variation totale d'énergie libre entre les deux états est alors

$$\Delta F = |V|\mathcal{F} - W_0 + W(\theta) + H - P.$$

D'après la façon même dont on mesure η pour une solution donnée, sa valeur absolue est $\eta = V - V_0$, où V_0 est le potentiel (négatif et constant) du platine platiné par rapport à la solution; donc $|V| = -\eta - V_0$ et

$$\Delta F = (-\eta - V_0)\mathcal{F} - W_0 + W(\theta) + H - P. \quad (15)$$

En négligeant la réaction inverse et appliquant la théorie de la vitesse absolue de réaction, on aura

$$i = \frac{kT}{h} e \exp\left[\frac{(\eta + V_0)\mathcal{F} + W_0 + W(\theta) - H + P}{RT}\right][C_1],$$

où $[C_1]$ est l'activité de la « substance réagissante ». Or, d'après notre conception de la réaction qui donne naissance au courant, la « particule réagissante » est *l'ion* H^+ *dans la solution*. L'activité $[C_1]$ est donc proportionnelle à $[H^+]$; nous écrirons $[C_1] = A[H^+]$. D'autre part

$$V_0 = \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{[H^+]_0}{[H^+]},$$

où $[H^+]_0$ est une constante relative au platine; d'où

$$\exp\left(\frac{V_0 \mathcal{F}}{RT}\right) = \frac{[H^+]_0}{[H^+]}$$

et ensuite

$$i = \frac{kT}{h} e A [H^+]_0 \times \exp\left[\frac{W_0 - H + P}{RT}\right] \exp\left[\frac{\eta\mathcal{F} - W(\theta)}{RT}\right]. \quad (16)$$

On voit que, *pour un garnissage* θ *donné*, η *est fixée pour un métal donné.*

Valeur de i_0. — Pour avoir i_0, on extrapole la courbe de Tafel pour $\eta = 0$, en supposant que la formule trouvée pour les fortes surtensions s'applique aussi pour les faibles. Nous pouvons sans difficulté faire $\eta = 0$ dans (16); nous obtenons ainsi, en appelant θ_0 le garnissage correspondant

$$i_0 = A[H^+]_0 \frac{kT}{h} e \exp\left[\frac{W_0 + P - W(\theta_0) - H}{RT}\right],$$

W_0 dépend du métal, $W(\theta_0)$ également, P aussi probablement; on posera

$$W_0 + P - W(\theta_0) = Q_m.$$

H doit être indépendant du métal, la constitution de l'ion restant la même pour tous les métaux. On a ainsi finalement

$$i_0 = B\frac{kT}{h} e \exp\left(\frac{Q_m - H}{RT}\right) \qquad \text{avec} \quad B = A[H^+]_0. \quad (18)$$

On voit d'abord que i_0 *ne dépend pas de* $[H^+]$, *résultat essentiel*. Pour $T = 300°$ K, en exprimant e en coulombs, $\frac{kTe}{h} \cong 10^{-6}$. Dans l'exposé de Bowden et Agar [5], on trouve un tableau de valeurs de i_0 et des énergies d'activation déduites de la formule $i_0 = C\exp\left(\frac{-W}{RT}\right)$; le calcul de cette énergie d'activation suppose C et W indépendants de T, ce qui est douteux, surtout pour C; nous admettrons cependant les valeurs W de Bowden; son exponentielle doit être proportionnelle à la nôtre.

Nous calculerons i_0 par la formule

$$i_0 = B.10^{-6} \exp\left(\frac{-W}{RT}\right).$$

Le Tableau II donne les valeurs de B déduites de i_0 et W dans les cas où l'on possède ces deux valeurs

TABLEAU II.

Métal.	Solution.	t.	i_0.	W.	B(calc.).
Hg	SO_4H_2 0,2 N	25	6.10^{-12}	18 000	6.10^{7}
»	SO_4D_2 »	»	$0,8.10^{-12}$	20 900	$1,1.10^{9}$
»	NaOH »	»	$6,9.10^{-9}$	8 650	$1,2.10^{4}$
»	NaOD »	»	$2,3.10^{-9}$	10 700	$1,3.10^{5}$
Pd	SO_4H_2 »	»	2.10^{-5}	9 000	6.10^{7}
Pd	NaOH »	»	1.10^{-5}	10 000	$1,76.10^{8}$
Pt poli	SO_4H_2 »	»	1,4 à 6.10^{-6}	95 000 à 10 500	$1,4.10^{7}$ à $2,9.10^{8}$
Pt poli	NaOH »	»	0,1 à 2.10^{-6}	6 000 à 7 000	$0,2.10^{4}$ à 10^{6}
Ga	SO_4H_2 »	87	$1,6.10^{-7}$	15 200	$1,3.10^{10}$
Alliage Wood	SO_4H_2 »	»	$1,6.10^{-8}$	16 400	$6,2.10^{9}$

Nous laisserons de côté les composés du deutérium, qui s'écartent d'ailleurs peu de ceux de l'hydrogène. Nous mettrons aussi à part les métaux fondus à 87° pour lesquels W est douteux. *Pour le mercure, le palladium et le platine poli, B est pratiquement le même en solution acide.* Pour Pd, B est aussi du même ordre en solution alcaline, alors que dans cette solution, B a des valeurs très différentes pour Hg et Pt, dans ce dernier cas, i_0 dépend beaucoup de l'état de la surface. Finalement c'est pour Hg seul que B semble à part, comme si le mécanisme de dépôt de l'hydrogène était différent en solution alcaline.

On trouve dans le tableau de Bowden des métaux pour lesquels on connaît seulement i_0 et pas W. En appliquant la même formule et supposant B constant, on peut calculer la différence des Q_m de deux métaux. On trouve ainsi 5 100 calories pour $Q_{Ag} - Q_{Hg}$ et 1 800 calories pour la différence Ag dépoli — Ag poli.

Relation entre i et η. — Quand tous les emplacements sont garnis, $W(\theta)$ a sa valeur maximum *constante*; il en résulte que

$$\log i = \frac{2\mathcal{F}}{RT} + \text{const.} \qquad \text{ou} \qquad \eta = \frac{RT}{\mathcal{F}} \log i + \text{const};$$

c'est la formule de Tafel avec $b = 0{,}06$; c'est la limite de la courbe de Glasstone. *Dans quelles conditions trouve-t-on une valeur de b constante et en particulier celle de Tafel ?* D'après les mesures de Bowden et Rideal, on doit avoir une relation linéaire entre V et la charge, donc entre η et θ; soit $\theta = K\eta + K'$. On a donc $\frac{d\theta}{d\eta} = K$ et, d'après (16)

$$\frac{1}{b} = \frac{di}{2{,}3\, i\, d\eta} = \frac{\mathcal{F} - KW'(\theta)}{2{,}3\, RT}. \tag{19}$$

Si b est constant, cela prouve que $W'(\theta) = \text{const.}$ ou $W = w\theta + \text{const.}$ La théorie de l'adsorption de particules avec interaction a été faite par divers auteurs, en particulier par Wang [34]; on trouvera des détails dans le livre de Miller [35]. Il s'agit toutefois de particules non chargées; on trouve précisément des cas où $W = w\theta$, mais toujours avec interaction très faible. Pour que b, constant, soit égal à celui de Tafel, on doit avoir $b = \frac{4{,}6RT}{\mathcal{F}}$ ce qui exige

$$Kw = \frac{\mathcal{F}}{2}. \tag{20}$$

Nous allons montrer que cette condition exige un certain tassement des ions, tassement qui se trouve à peu près réalisé d'après les mesures. Nous avons vu plus haut que, pour $V = 2$ V, la distance de deux ions voisins était 11,5 ou 17,5 Å suivant l'arrangement carré ou triangulaire. D'autre part σ étant la densité apparue sur l'électrode, les expériences montrent que $\frac{d\sigma}{dV} = C$, donc $\sigma = CV + C'$. Or $V = V_0 + \eta$ et $\sigma = \sigma_m\theta$. On a donc

$$\theta = \frac{C}{\sigma_m}\eta + \frac{C' + CV_0}{\sigma_m}.$$

La quantité employée plus haut est donc $\frac{C}{\sigma_m}$, soit $\frac{1}{2}$ pour 2 V. Supposons d'autre part que l'ion soit en interaction avec z ions situés à la distance d; dans ce cas $w = \frac{z e^2}{d}$ ergs. Posons $d = n.10^{-8}$. Par mole $w = \frac{138 z}{n} \cdot 10^4$ joules. Si $K = \frac{1}{2}$ la relation (20) donne $n = \frac{138 z}{9{,}65}$ ou $n = 14{,}3$ pour $z = 1$. C'est une distance comprise entre les deux valeurs plus haut. Ainsi les résultats de la surtension sont consistants avec ceux provenant de la capacité. *La relation de Tafel apparaît donc comme fortuite*; elle résulte d'un certain mode de tassement des ions sur l'électrode. On voit que w est de l'ordre de 100 000 joules.

Nous avons vu des cas où b semble aussi constant, mais nettement plus grand que celui de Tafel (cas du carbone); il y a aussi des cas où b est nettement variable, comme pour Pb chez Glasstone. Nous traiterons succinctement ce cas.

Mesures de Glasstone sur Pb. — η varie avec θ; on posera $\theta = 1 - e^{a\eta}$ et $W'(\theta) = w$ comme plus haut. D'où

$$\frac{1}{b} = \frac{\mathcal{F} - aW\, e^{-a\eta}}{2{,}3\, RT}.$$

Les valeurs $i = 20$ et $i = 50$ donnent respectivement pour $\frac{1}{b}$ les valeurs 1,163 et 6,666. On en tire $a = 3{,}23$ et $w \cong 160\,000$ joules, donc du même ordre que pour le mercure. Avec les valeurs de a et w, le b calculé pour $i = 90$ est 0,101 (exp. 0,104). W maximum est 160 000 joules : mole, soit $2{,}66.10^{-12}$ ergs : ion. Comme plus haut, une interaction avec z ions ayant cette valeur correspond pour $z = 1$ à $n = 8{,}62$. Ce serait l'arrangement le plus compact des ions. Les formules permettent de calculer θ. Par exemple pour $i = 20$, densité de courant la plus faible, on trouve $\eta = 0{,}645$ V et $\theta = 0{,}875$. Cela prouve que le garnissage est déjà très important dès le début sur le plomb; cela montre aussi que notre emploi des θ_m et θ_0 est justifié.

Coefficient de température de b. — Bowden [6] a étudié le dépôt d'hydrogène sur différents métaux à diverses températures de 0° à 72° C. Il a retrouvé pour l'hydrogène et le mercure des droites logarithmiques avec $\alpha = \frac{1}{2}$. De plus la pente des droites augmente avec T et à peu près proportionnellement à T. Il interprète cette variation comme celle du terme $\frac{2{,}3RT}{\alpha\mathcal{F}}$. Il n'est pas plus difficile de l'expli-

quer dans notre hypothèse. On a en effet $\frac{1}{b} = \frac{\mathcal{F} - KW}{2,3RT}$ où w se rapporte aux actions entre ions H^+, avec w constant; on a donc $\frac{T}{b} = \text{const.}$

Cas où W_0 n'est pas constant. — Dans ce qui précède nous avons supposé, ce qui est certainement le cas pour le mercure, que tous les emplacements d'adsorption sont équivalents. Pour les métaux solides, l'état de surface doit varier d'un endroit à l'autre et il est probable que les actions spécifiques doivent aussi varier, l'adsorption se faisant d'abord sur les emplacements les plus actifs. Dans la formule (16), W_0 n'est plus constant, mais diminue quand θ augmente. Cela veut dire que b s'éloigne davantage de la valeur limite 0,06. Ce serait le cas du graphite et plus généralement celui des métaux solides. A titre d'indication si l'on pose pour l'énergie d'adsorption $W_0 - w'\theta$, on vérifie tout de suite qu'on aura $b = n.0{,}06$ quand $K(w + w') = \mathcal{F}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$. Par exemple, en gardant $K = \frac{1}{2}$ et $w = 10^5$ joules, on aura $n = 7$ (carbone) pour $w' = \frac{5}{7} \cdot 10^5$. Il n'y a pas lieu de s'étonner si b est à peu près constant, même dans ces conditions; il suffit de jeter un coup d'œil sur les « droites » logarithmiques pour voir qu'elles ne sont droites qu'approximativement.

La même idée explique toute une série d'observations relatives à l'addition à l'eau d'alcool amylique, d'acide butyrique, etc. qui augmentent η sur le platine; il s'agit de substances qui s'adsorbent aux emplacements actifs, diminuant ainsi w_0 et augmentant η.

W_0 peut aussi intervenir autrement; si elle est de la forme $\frac{A}{\varepsilon}$, elle doit augmenter quand ε diminue. Il est difficile de dire, d'après ce qui précède, si la constante diélectrique au voisinage des ions est égale à 1 ou seulement voisine de l'unité. En tout cas si l'on ajoute à l'eau de l'alcool, ε peut très bien diminuer. Glasstone [37] a montré que η, mesuré pour une cathode de plomb dans SO_4H_2 N passe de 0,61 à 0,46 pour une addition de 70 pour 100 d'alcool à l'eau. Pour les liquides « en masse », ε passe de 80 à 38 pour une addition de 75 pour 100 d'alcool. Si W_0 double, i_0 est multiplié par 7,4; en adoptant $i = i_0 e^{\frac{2.3\eta}{b}}$, une même valeur de i est réalisée avec

$$\Delta \log i_0 = +2 \quad \text{et} \quad \Delta\eta = -\frac{2b}{2,3}$$

ou

$$\Delta\eta = -0,20 \quad \text{pour} \quad b = 0,23.$$

valeur très possible pour le plomb.

Manuscrit reçu le 3 novembre 1950.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Darmois E. — *J. Physique*, 1950, **11**, 577.
[2] Sutra G. et Darmois E. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **226**, 177.
[3] Édition française chez Alcan, 1936.
[4] Wirtz K. — *Z. Elektroch.*, 1938, **44**, 303.
[5] Bowden et Agar. — *Ann. Rep. Chem. Soc.*, 1938, **35**, 90.
[6] Bowden F. P. — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **126** A, 107.
[7] Bowden F. P. — *Trans. Faraday Soc.*, 1928, **24**, 473.
[8] Frumkin. — *Acta Physicoch. U. R. S. S.*, 1937, **6**, 491; 1937, **7**, 485; 1939, **10**, 310 et 903; 1943, **18**, 23 et 183.
[9] de Béthune et Kimball. — *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 53.
[10] Bowden et Rideal. — *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **120**, 59.
[11] Glasstone S. — *J. Chem. Soc.*, 1924, **125**, 2414.
[12] Baars E. — *Handbuch der Physik*, **13**, 564.
[13] Stearn et Eyring. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 113.
[14] Erdey-Gruz et Volmer. — *Z. Phys. Chem.*, 1930 **150**, 203.
[15] Frumkin. — *Z. Phys. Chem.*, 1932, **160**, 116.
[16] Gurney R. W. — *Proc Roy. Soc.*, 1932, **134** A, 137 et *Trans. Faraday Soc.*, 1932, **82**, 447.
[17] Tafel. — *Z. Phys. Chem.*, 1905, **50**, 641.
[18] Eyring. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 107. — Kimball. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 492. — Eyring et Wynne-Jones. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 447.
[19] Eyring, Glasstone et Laidler. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1053.
[20] Kimball G. E. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 199.
[21] Kimball, Glasstone et Glassner. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 91.
[22] de Béthune A. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1556.
[23] Frumkin. — *Z. Phys. Chem.*, 1933, **164** A, 121.
[24] Audubert R. et Cornevin S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, 234. — Bonnemay M. — *J. Chim. Phys.*, 1947, 187.
[25] Stern, *Z. Elektroch.*, 1924, **30**, 508.
[26] Darmois E. — *Soc. fr. Physique*, 1940, **45** S.
[27] Philpot J. S. L. — *Phil. Mag.*, 1932, **13**, 774.
[28] Bowden F. P. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, **125**, 446.
[29] Sutra G. — *Thèse*, Paris, 1946; *J. Chim. Phys.*, 1946, Nov. et Déc.
[30] Madelung E. — *Phys. Z.*, 1918, **19**, 524.
[31] Fowler et Nordheim. — *Proc. Roy. Soc.*, 1923, **119** A, 173.
[32] Bircher et Harkins. — *J. Amer. Chem.*, 1923, **45**, 2897.
[33] Fowler et Guggenheim. — Statistical Thermodynamics.
[34] Wang J. S. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **161** A, 127.
[35] Miller A. R. — The adsorption of gases on solids, Cambridge, University Press, 1949.
[36] Glasstone S. — *Trans. Faraday Soc.*, 1925, **21**, 36.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

LES MOMENTS NUCLÉAIRES ET LA STRUCTURE DU NOYAU

Par JEAN-CLAUDE PECKER
(Institut d'Astrophysique, Paris).

Sommaire. — Après avoir brièvement rappelé que les raies observées dans le domaine radio-électrique correspondent à un rayonnement multipolaire, lié à l'existence de moments nucléaires (moment magnétique dipolaire et électrique quadrupolaire), on montre que l'étude des spectres permet la détermination de ces moments nucléaires.

Leur interprétation, qui rentre dans le cadre des théories de la structure du noyau, est actuellement presque complète : les protons et les neutrons seraient groupés dans le noyau en couches successivement complétées; un fort couplage spin-orbite est nécessaire pour permettre de retrouver par la théorie l'ordre observé des niveaux d'énergie.

Cette théorie rend compte également du fait que certaines configurations nucléaires, possédant un nombre déterminé de protons ou de neutrons (nombre magique), sont particulièrement stables.

Les techniques nouvelles de spectroscopie aux radiofréquences qui se sont développées considérablement ces dernières années, fournissent des informations nombreuses sur les structures moléculaires, atomiques, nucléaires.

Certains aspects de ces techniques ou de ces applications ont été présentés ici même; de plus, des mises au point bibliographiques de la question ont été publiées dans de nombreuses revues françaises ou étrangères ([2]). Enfin, un Congrès international récent sur cette question a donné lieu à de nombreuses Communications de mise au point. Il ne nous paraît pas cependant inutile de montrer une fois de plus comment ces travaux ont pu contribuer à l'étude de la structure du noyau et à la théorie des couches nucléaires, théorie dont l'importance évoque celle de la classification de Mendeléev et qui, bien que très schématique encore, mais d'une simplicité qui en fait la force, contient probablement en germe certains des progrès futurs de nos connaissances sur la structure de la matière.

Introduction.

1. Comme il est bien connu, l'absorption ou l'émission d'une raie spectrale correspond à une transition entre deux niveaux d'énergie de la molécule ou de l'atome considéré. Si ces deux niveaux sont voisins l'un de l'autre, la fréquence du rayonnement émis ou absorbé sera petite :

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m.$$

Par suite, dans le cas d'une transition entre niveaux très voisins, nous aurons la possibilité d'observer une raie dans le domaine radio. A cette raie radio correspondra en général une structure hyperfine dans le domaine visible. On pourra séparer des niveaux encore plus voisins en étudiant les structures hyperfines dans le domaine radio et les effets Stark et Zeeman dans ce domaine (*fig.* 1).

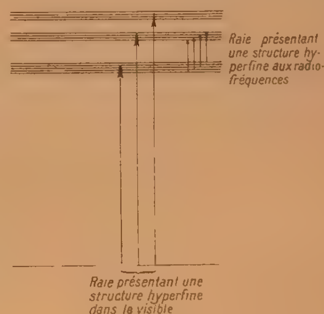


Fig. 1. — Spectroscopie aux radiofréquences.

Les transitions possibles entre niveaux voisins sont de plusieurs sortes :

a. Bandes moléculaires de *rotation* ou de *rotation-vibration*, bien connues déjà dans l'infrarouge classique (*voir* Gordy), bandes d'*inversion* (NH_3) dont l'émission ou l'absorption correspond à la transition

([1]) Les travaux d'ensemble les plus importants sur ces questions sont les suivants :

1° Livres sur la théorie du noyau. Références [22], [56], [105].

2° Travaux d'ensemble sur les méthodes nouvelles de spectroscopie aux radiofréquences :

en français : Références [54], [55], [113], [114];

en anglais : Références [10], [39], [79], [120].

L'article [39] a été traduit en russe dans *Progr. Sc. Phys.*, 1949, **39**, n° 2.

3° Exposés du Congrès d'Amsterdam : *Physica*, 1950.

entre configurations mécaniquement équivalentes et géométriquement symétriques mais non superposables des atomes de l'édifice moléculaire. Ces bandes ont été largement étudiées (dans le cas de NH_3 et des dérivés) par divers auteurs (Cleeton-Williams, Good, Gordy et Kessler, Bleaney-Penrose, Strandberg Dailey, etc).

L'étude de ces spectres moléculaires permet la détermination des structures moléculaires.

b. Transitions entre niveaux *électroniques* très voisins. C'est par exemple le cas de l'hydrogène atomique; les niveaux $2\,S_{\frac{1}{2}}$ $2\,P_{\frac{1}{2}}$ qui, selon la théorie de Dirac, devraient être dégénérés puisqu'ils ont mêmes nombres quantiques principal n et angulaire total j, ont été séparés par Lamb-Retherford. Ce fait résulte sans doute (Bethe) de l'interaction de l'électron avec le champ de radiation. Citons aussi les travaux sur l'hydrogène atomique de Nafe et Nelson, Prodell-Kusch, etc.

c. Les transitions entre des niveaux voisins dont la séparation est due à l'interaction entre le noyau et l'édifice électronique (*structure hyperfine*). Ces transitions permettent l'étude du noyau atomique.

2. La plupart de ces raies sont des raies *interdites*, au sens des règles classiques de sélection.

En fait, ce sont en général :

a. Des raies correspondant à un rayonnement quadrupolaire électrique ou dipolaire magnétique, etc. dont les règles de sélection diffèrent des règles de sélection correspondant au rayonnement électrique dipolaire (*voir* Hertzberg, Rubinowicz) :

	Dipole électrique.	Quadrupole électrique.	Dipole magnétique.	
ΔJ	$0, \pm 1$ $J = 0 \nrightarrow \mathcal{J} = 0$	$0, \pm 1, \pm 2$ $\mathcal{J} = 0 \nrightarrow 0$ $\frac{1}{2} \nrightarrow \frac{1}{2}$ $1 \nrightarrow 0$	$0, \pm 1, \pm 2$ – – –	Moment angulaire total
ΔM	$0, \pm 1$ $M = 0 \nrightarrow M = 0$	– –	– –	Composante de $\mathcal{J}$ dans la direction du champ électromagnétique
ΔS	0 (Russell-Saunders)	0	–	Spin résultant
ΔL	$0, \pm 1$	–	$0, \pm 1$, $L = 0 \nrightarrow L = 0$	Moment angulaire orbital

Ces raies ont des effets Zeeman, Stark, etc. différents les unes des autres. L'étude de l'effet Zeeman permet donc de les distinguer les unes des autres (Rubinowicz).

Les raies faisant intervenir un couplage entre les moments nucléaires et le cortège électronique rentrent dans cette catégorie.

b. Des raies renforcées par l'influence d'un champ électromagnétique (transitions dipolaires renforcées) (Rubinowicz).

Ces raies ont dans ces deux cas des probabilités de transition extrêmement faibles; 10^{-5} fois celle de la radiation électrique dipolaire pour la radiation magnétique dipolaire et 10^{-8} pour la radiation quadrupolaire électrique (Hertzberg, Bowen).

I. — Spectres : longueurs d'onde, intensités.

3. **Moments nucléaires**. — En théorie classique, on peut ramener l'étude du rayonnement à celle des potentiels vecteurs et scalaires (*voir* par exemple de Broglie, Rosenfeld).

Considérons une distribution d'électricité (*fig.* 2) variable au cours du temps (le noyau).

Soit $\rho\,dv$ la charge contenue dans un petit élément de volume. Les potentiels retardés en P sont

$$V = \frac{1}{4\pi}\int_v \frac{[\rho]}{r}\,dv, \qquad \vec{A} = \frac{1}{4\pi c}\int_v \frac{[\rho\vec{v}]}{r}\,dv,$$

les grandeurs entre crochets étant fonction du temps retardé $t - \frac{R}{c}$, t étant le temps de l'observateur en P.

En développant $\frac{1}{r}$ en puissances successives de $\frac{1}{R}$, on obtient un développement de A et de V en puissances successives de $\frac{1}{R}$ (rayonnement mono, di, etc., polaire). Les termes peuvent être exprimés en fonction des moments multipolaires de la distribution d'électricité.

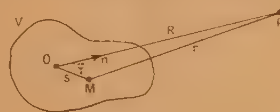


Fig. 2.

Charge (scalaire) :

$$\mathcal{E} = \int_v \rho\,dv;$$

Moment dipolaire (vecteur) :

$$\vec{\mathfrak{T}} = \int_v \rho\,\overrightarrow{OM}\,dv.$$

Moment quadrupolaire (tenseur) :

$$\vec{\vec{\mathfrak{T}}} = \begin{cases} \mathfrak{T}_{xx} = \int_v \rho x^2\,dv, \\ \mathfrak{T}_{xy} = \int_v \rho xy\,dv, \\ \dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

Moment magnétique dipolaire :

$$\vec{m} = \int_v \overrightarrow{OM} \wedge \vec{i}\, dv,$$

où $\vec{i}$ est la densité de courant.

En posant $\vec{v} = \frac{d\overrightarrow{OM}}{dt}$ pour simplifier l'écriture, on remarquera que A et V s'écrivent

$$\vec{A} = \frac{1}{4\pi c R}\left[\int_v [\vec{v}\rho]\, dv + \int \left[\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t}\right] \frac{\vec{n}.\overrightarrow{OM}}{c}\, dv + \int \left[\frac{\partial^2 \rho \vec{v}}{\partial t^2}\right] \frac{(\vec{n}.\overrightarrow{OM})^2}{2c^2}\, dv + \ldots\right],$$

$$V = \frac{1}{4\pi R}\left[\int_v [\rho]\, dv + \int_v \left[\frac{\partial \rho}{\partial t}\right] \frac{\vec{n}.\overrightarrow{OM}}{c}\, dv + \ldots\right].$$

Aux termes successifs correspondent les rayonnements dipolaires, quadrupolaires. On remarquera que le terme quadrupolaire dépend des dérivées de $\vec{\vec{\mathfrak{Q}}}$ et de $\vec{m}$ par rapport au temps

$$\vec{A} = \frac{1}{4\pi c R}\left[\underbrace{[\dot{\vec{\mathfrak{P}}}]}_{\text{rayonnement dipolaire}} + \underbrace{\frac{1}{c}[\vec{n}.\dot{\vec{m}}] + \frac{1}{2c}[\vec{n}.\ddot{\vec{\vec{\mathfrak{Q}}}}]}_{\text{rayonnement quadrupolaire}} + \ldots\right].$$

$$V = \frac{1}{4\pi R}\left[\underbrace{\mathcal{E}}_{\text{charge constante}} + \underbrace{\frac{1}{c}[\dot{\vec{\mathfrak{P}}}.\vec{n}]}_{\text{rayonnement dipolaire}} + \ldots\right].$$

(La démonstration se trouve dans le traité de L. de Broglie.)

Seuls les termes fonctions du temps ont de l'influence sur le rayonnement : donc pas la charge, et dans le cas d'un moment dipolaire constant, seulement les moments quadrupolaires : c'est en somme ce rayonnement du noyau qui commande l'interaction du noyau avec le système électronique de l'atome. Naturellement, les mesures ne nous fourniront pas des *vecteurs* ou des *tenseurs* mais certaines de leurs composantes (Rosenfeld) :

le moment magnétique dipolaire

$$\mu = \vec{I}.\vec{m} \qquad \left(\text{en unités de } \mu_0 = \frac{he}{4\pi c m_P}\right),$$

où $\vec{I}$ désigne le vecteur-spin;

le moment quadrupolaire

$$Q = \frac{1}{e}\int_v \rho(3z^2 - r^2)\, dv.$$

Le moment magnétique correspond aux déplacements des charges, le moment quadrupolaire à leur répartition. Le signe du moment quadrupolaire est lié à la forme générale de la distribution d'électricité.

Le *spin* I, lié au moment magnétique, caractérise le moment angulaire de rotation du nucléon considéré.

Le rapport entre le moment magnétique et le spin est le facteur de Landé nucléaire :

$$g = \frac{\mu}{I}.$$

Il est quelquefois possible de déterminer g directement, sans connaître μ ou I.

4. **Couplage moments nucléaires-molécules.** — C'est par l'intermédiaire du champ électromagnétique du noyau que les moments nucléaires et les électrons peuvent interagir.

Il est possible de calculer cette énergie d'interaction et, par suite, de connaître la structure hyperfine des raies envisagées (Casimir, Fano). Nous n'entrerons pas dans le détail des calculs mais donnerons seulement quelques exemples (*fig.* 3 : cas de NH_3) et des références.

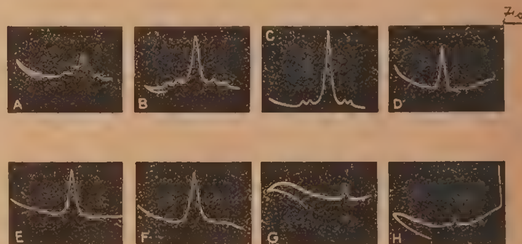


Fig. 3. — Structures hyperfines dans le spectre d'inversion de l'ammoniac.

Raies 11 (A), 22 (B), 33 (C), 44 (D), 55 (E), 66 (F), 76 (G), 21 (H). La raie 33 a été utilisée comme étalon de fréquence dans l'horloge à ammoniac (selon [135]).

a. Ainsi le *couplage moment quadrupolaire-champ moléculaire* donne une séparation

$$\Delta\nu = eQ\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\varphi_1[I, \text{nombres quant. atom. ou mol.}] + \left(eQ\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)^2 \varphi_2 + \ldots.$$

De l'expression détaillée de φ on peut déduire que pour toutes les molécules ayant un noyau au moins de spin $> \frac{1}{2}$, on doit s'attendre à un effet notable. Dans le cas où $I \leq \frac{1}{2}$, on a $Q = 0$, ce que l'expérience permet de confirmer (Dailey, Townes).

On peut calculer rigoureusement l'expression φ_1 dans certains cas particuliers (²) molécules linéaires, rotateurs symétriques, asymétriques, etc.).

Ainsi Gordy, Smith, Simmons (CH_3I) :

$$\left[\frac{3K^2}{2J(J+2)} - \frac{1}{2}\right]\left[\frac{3C(C+1) - 4J(J+1)I(I+1)}{(2J-1)(2J+3)(2I-1)(2I-3)}\right],$$

avec

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1),$$
$$F = J+1, \quad J+I-1, \quad \ldots, \quad J-1.$$

(²) En raison de certaines différences dans les notations des auteurs cités, il faut considérer que les formules ici citées pour φ_1 ne sont exacts qu'à une constante multiplicative près (*voir* l'article de mise au point de Feld).

Dailey, Kyhl, Strandberg, V. Vleck, Wilson (NH_3) : Watts, Williams (NH_3) :

$$\left[1 - \frac{3K^2}{J(J+1)}\right]\frac{J+1}{2J+3}.$$

$$\left[1 - \frac{3K^2}{J(J+1)}\right]\frac{J}{2J-1}.$$

Feld; Ring, Edward, Kessler, Gordy (CH_3CN) ; Coles, Good (NH_3); V. Vleck :

$$\left[1 - \frac{3^2K}{J(J+1)}\right]\left[\frac{3C(C+1) - 4J(J+1)I(I+1)}{8I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}\right].$$

Les effets du second ordre ont été aussi étudiés en détail :

Gordy; Bardeen Townes; Gilliam, Edwards, Gordy (expressions de φ_2).

Bardeen, Townes [effets dus à deux noyaux (*fig.* 10)].

Bragg; Bragg-Golden; Knight et Feld [cas des rotateurs asymétriques : deux termes Q_x, Q_y $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \neq \frac{\partial V}{\partial y^2}\right)$].

Dans les cristaux, on peut également étudier le couplage quadrupolaire (Pound).

Signalons également que dans l'expression de $\Delta\nu$, figurent aussi des termes dépendant du moment quadrupolaire de la distribution électronique et dont on doit tenir compte par une interprétation correcte de la structure hyperfine (Ramsey).

Les notations des différents auteurs sont souvent contradictoires. On trouvera une comparaison de ces notations dans l'article de mise au point de Feld.

b. Interaction entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique (Simmons et Gordy, Jauch, Henderson). — Pour interpréter la structure hyperfine du spectre d'inversion de NH_3 il faut tenir compte de l'interaction du moment magnétique du noyau d'azote avec le champ magnétique dû à la rotation, qui se superpose au couplage quadrupolaire classique.

5. **Effets Stark et Zeeman.** — Dans un champ électromagnétique, les raies peuvent être dédoublées. Dans le cas de *l'effet Stark* (*fig.* 4), on a (*voir* Gordy, Dakin-Coles-Good, Jauch) :

Pour des molécules linéaires :

$$\Delta\nu = \mu E^2 \varphi \quad \text{(nombres quantiques)};$$

Pour des molécules rotateur symétrique :

$$\Delta\nu = \mu E \varphi_1 + \mu^2 E^2 \varphi_2.$$

Pour des molécules rotateur asymétrique, l'étude a été faite par Golden-Wentink-Golden-Wilson et pour l'ammoniac, par Jauch.

Dans le cas de *l'effet Zeeman* (*voir* Coles-Good, Jen) on a

$$\Delta\nu = H[g_n \varphi_1 + g_m \varphi_2],$$

où les fonctions φ_1 et φ_2 sont des fonctions des spins électroniques et nucléaires et où g_n et g_m sont les facteurs de Landé nucléaire et moléculaire (*fig.* 5).

On peut également utiliser *l'effet Paschen-Back* (Jen) (*fig.* 6).

Mais ces différents effets sont surtout utilisés pour la détermination des constantes moléculaires. Ainsi dans le cas de l'effet Zeeman on a en général $g_m \gg g_n$.

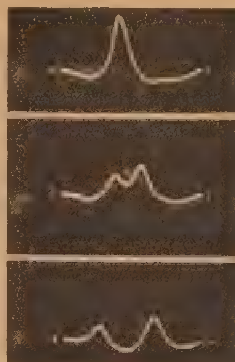


Fig. 4. — Effet Stark.
Transition $J = 1 \rightarrow 2$ dans le spectre de OC S. Courbe supérieure : $E = 0$; courbe intermédiaire : 750 V : cm; courbe inférieure : 1070 V : cm (selon [36]).

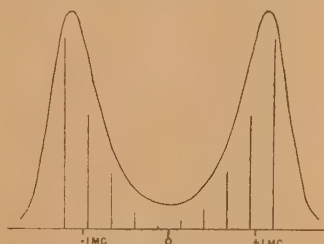


Fig. 5. — Effet Zeeman.
Effet Zeeman de la structure hyperfine des transitions $J = 2 \rightarrow 3$ de $CH_3{}^{129}I$; $F = \frac{9}{2} \rightarrow \frac{9}{2}$; $\Delta M_F = 0$. Les traits représentent les raies calculées; la courbe, le spectre observé. $H = 3700$ gauss; $\Delta\nu = 2{,}25$ Mc : s (selon [42]).

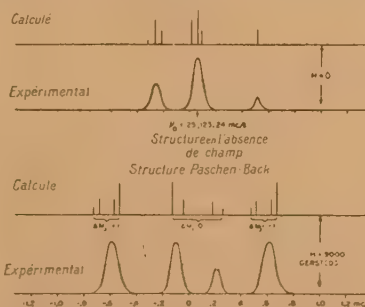


Fig. 6. — Effet Paschen Back (selon [74]).
Transition $J = 0 \rightarrow 1$ du spectre de rotation de $^{14}N\,^{14}N\,O$.

Dans le seul cas où $g_m \simeq 0$, on peut utiliser l'effet Zeeman pour calculer les moments nucléaires.

6. **Résonance magnétique nucléaire.** — On peut aussi utiliser pour déterminer le moment magné-

tique les méthodes de résonance magnétique nucléaire, qui sont en fait des généralisations et perfectionnements de l'expérience classique de Stern et Gerlach (paramagnétisme).

Comme l'ont remarqué Kellogg et Millmann, cette

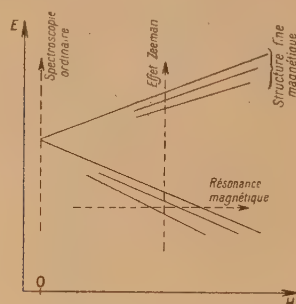


Fig. 7. — Effet Zeeman et résonance magnétique.

méthode est l'inverse des méthodes ordinaires de la spectroscopie; celles-ci analysent le rayonnement émis par atomes et molécules. Ici au contraire, nous analysons les modifications d'énergie produites par le rayonnement dans le système atomique lui-même.

On peut considérer les méthodes de résonance magnétique nucléaire et celles de la spectroscopie Zeeman comme complémentaires (*fig.* 7).

Des méthodes de résonance électrique peuvent aussi être utilisées (Hughes, Grabner, Trischka).

Il faut signaler qu'il est possible de séparer les atomes de moments magnétiques différents, non seulement au moyen d'un champ magnétique mais aussi en utilisant le fait qu'un rayonnement polarisé de telle ou telle façon induit des transitions entre tels ou tels niveaux magnétiques (Kastler, Brossel, Sagalyn, Bitter).

7. Intensités des raies. — Pour permettre la comparaison des spectres théoriques et expérimentaux, il faut non seulement disposer de formules fournissant les positions des raies mais aussi de formules permettant le calcul de leurs intensités : on les détermine au moyen des poids des différents niveaux (Gordy, 48). L'influence de la pression et les effets de saturation ont été étudiés par de nombreux auteurs (Van Vleck-Weisskopf, Townes, Bleaney-Penrose, Carter-Smith, Karplus, Snyder-Richards).

II. — Résultats.

8. Interprétation des spectres. — De ce qui précède, on déduit les méthodes de mesures des moments Q, μ, I.

L'examen d'un réseau de structure hyperfine fournit le spin I (*fig.* 8 et 9) (*voir* Gordy-Gilliam-Livingston, Townes-Mays-Dailey, Townes-Aamodt).

La donnée de $\Delta\nu$ fournit $eQ\,\dfrac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ (coefficient de couplage quadrupolaire) (*fig.* 10).

Le calcul fournit $\dfrac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ (Bethe-Bacher, Townes). Toutefois, ce calcul est hautement imprécis en général; le calcul exact n'a été fait que pour l'hydrogène (Nordsieck).

On peut alors obtenir Q. Souvent, on peut obtenir le signe de Q même si l'on ne peut avoir une valeur numérique précise, ce qui est rare en raison de la grande incertitude sur $\dfrac{\partial^2 V}{\partial z^2}$.

La mesure de g peut être faite à partir de l'effet Zeeman; la mesure de μ à partir des expériences de résonance nucléaire ou de l'effet Stark.

Il faut aussi noter la relation empirique utilisée par Gordy pour déterminer les moments quadrupolaires de certains isotopes d'éléments dont on connaît le moment magnétique :

$$\frac{\dfrac{\mu_1}{\mu_2}}{\dfrac{Q_1}{Q_2}} = 1{,}12 \qquad \text{si} \quad Q > 0,$$

$$\frac{\dfrac{\mu_2}{\mu_1}}{\dfrac{Q_1}{Q_2}} = 1{,}12 \qquad \text{si} \quad Q < 0.$$

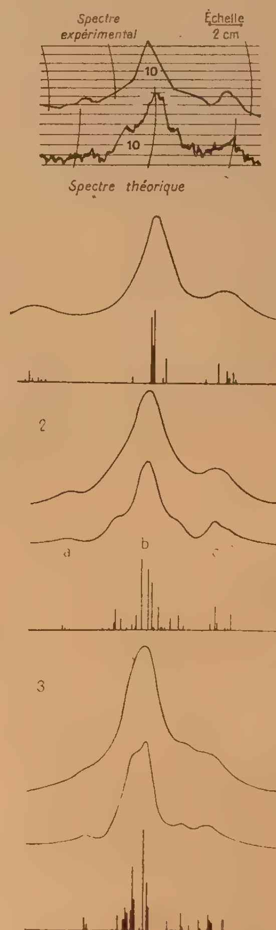


Fig. 8. — Détermination de spin (selon [121]). Structure de la transition $J = 1 \rightarrow 2$ de ^{35}Cl CN : cette étude conclut à l'attribution du spin 2 à ^{35}Cl.

Toutefois, Townes discute sur des exemples la validité d'une telle méthode, même dans le cas favorable où les deux noyaux diffèrent de deux protons et ont le même spin. Brix a montré également que la règle de Gordy ne convient pas toujours.

Les résultats ont été rassemblés par Bitter, Poss, et plus récemment encore, dans la table excellente de Mack ou dans celle de Béné, Denis, Extermann.

Les mesures effectuées actuellement sont déjà assez nombreuses pour permettre une étude de la structure du noyau puisque Q, μ, g dépendent de l'arrangement des charges et de leurs mouvements dans le noyau. Nous verrons de quelle façon à la fin de cet article. Auparavant, nous noterons qu'un grand nombre de faits tendent déjà à montrer la stabilité particulière de certains édifices nucléaires : comme l'atome, le noyau a une structure stratifiée, les noyaux possédant une couche complète étant plus stables que les autres. C'est cette structure que nous allons maintenant étudier.

9. Stabilité de certains édifices nucléaires. — Nous passerons d'abord en revue quelques arguments en faveur de la stabilité de certains édifices nucléaires (Mayer). Les édifices de 2, 6, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126 neutrons ou protons sont en effet particulièrement stables.

Ces différents *nombres magiques* n'ont pas tous les mêmes propriétés. Les nombres 8 et 20 ont une situation particulière (Townes-Low). Les autres nombres (les différences troisièmes du tableau qui les groupe étant égales à 2) peuvent être représentés par les deux formules équivalentes :

$$N = \frac{1}{3} n(n^2 + 5) \qquad \text{(Valente)},$$

$$N = \frac{1}{3} (m + 1)(m^2 + 2m) \qquad \text{(Rosenfeld)}.$$

Les nombres 8 et 20 sont les sommes des autres nombres magiques 2 et 6, 6 et 14.

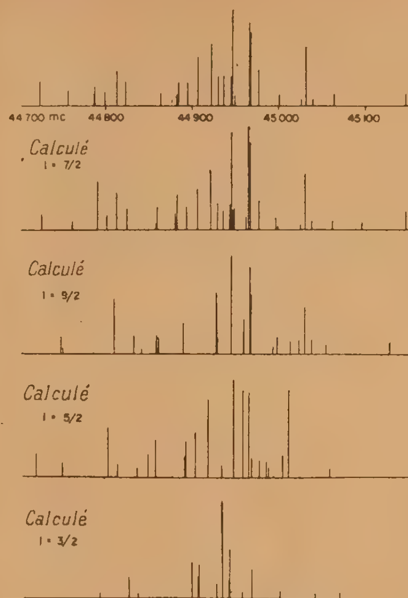


Fig. 9. — Détermination de spin (selon [42]). Structure de la transition $J = 2 \rightarrow 3$ de $CH_3{}^{127}I$.

Ces nombres magiques permettent l'interprétation de nombreuses propriétés nucléaires. En effet :

α. Les abondances des *isotopes* (noyaux ayant même nombre Z de protons) et des *isotones* (noyaux ayant le même nombre de neutrons $N = A - Z$)

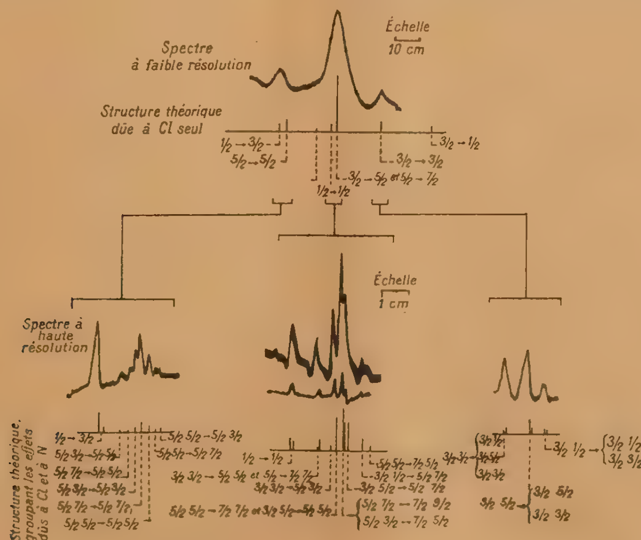


Fig. 10. — Structure hyperfine due au couplage quadrupolaire de deux noyaux (selon [120]). Structure hyperfine de la transition $S = 1 \rightarrow 2$ de $^{35}Cl^{12}C^{14}N$. La courbe supérieure montre le dédoublement causé par ^{35}Cl et ^{14}N. La courbe inférieure montre l'effet dû à ^{14}N.

donnent certaines indications (Mayer) : Si Z est pair, les isotopes de différents N ont en général des proportions relatives assez équilibrées (le plus abondant de ces isotopes constitue au maximum 60 pour 100 de la masse de l'élément) sauf s'il est possible que N soit égal à 50 ou à 82. De façon générale, les isotopes pauvres en neutrons sont peu abondants, sauf si le nombre correspondant de neutrons est 50

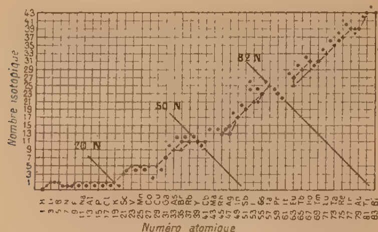


Fig. 11. — Isotopes les plus abondants des éléments chimiques (selon [50]).

ou 82 : à ceci, on peut rattacher le fait que la limite inférieure de stabilité des isotopes pauvres en neutrons est précisément, pour différentes valeurs de Z, un même nombre N égal à 82 ou 50. De même, la limite supérieure de stabilité des isotopes riches en neutrons est, pour différents Z, ce même nombre $N = 50$ ou 82.

Par suite, pour les noyaux possédant 50 ou 82 neutrons (c'est vrai aussi pour $N = 20$), il existe un grand nombre d'isotones : en particulier, ce sont les seules valeurs de N pour lesquelles il existe deux noyaux ayant un nombre impair de protons.

Entre l'isotope le plus léger et le plus lourd de certains éléments, il y a en général peu de différence, sauf quand l'un d'entre eux a un nombre N de neutrons égal à 82 ou à 50 : c'est le cas du xénon ($N = 82$ pour ^{136}Xe qui diffère de 12 neutrons de son isotope ^{124}Xe) du samarium ($N = 82$ pour ^{144}Sm qui diffère de 10 neutrons de ^{154}Sm) (*voir* aussi Kowarski).

Les noyaux ayant 20 ou 50 protons, étant très stables, ont beaucoup d'isotopes (Mayer, Ellis). Ce fait est analogue au phénomène déjà signalé pour les noyaux à 20, 50 ou 82 neutrons, riches en isotones. C'est le cas du calcium ($Z = 20$) (5 isotopes différant de 8 neutrons, ce qui est inusuel dans cette zone du tableau des éléments) et de l'étain ($Z = 50$) qui a 10 isotopes.

Ces différents aspects d'un même phénomène sautent aux yeux sur des courbes telles que celles qui sont tracées par Harkins (*fig.* 11).

β. Les éléments ayant des nombres de neutrons ou de protons égaux à 50, 82, 126 sont particulièrement *abondants* dans *l'Univers* (ce qui se manifeste par des pics sur la courbe d'abondance) (Goldschmidt, Bronievski). C'est le cas pour Zr ($N = 50$); Ba ($N = 82$) W, Pb ($N = 126$, $Z = 82$), Sn ($Z = 50$) et, dans le cas des terres rares pour Pr, La, Nd, Ce ($N = 82$).

γ. *L'énergie de liaison* (Elsasser, Berthelot) présente des discontinuités pour $N = 126$ (discontinuité de 2,2 MeV au moins) $Z = 82$ (1,6 MeV). L'étude de cette énergie, calculée à partir des masses par la méthode de Wigner (Smart) met en évidence les nombres $N = 10$ et $N = 16$ (*fig.* 12). C'est une sorte d'exception dont l'interprétation (Mayer) semble possible seulement par un fort couplage spin-orbite.

L'étude de la « packing-fraction » (Duckworth) met aussi en évidence les noyaux pour lesquels $N = 50$.

δ. Les chaînes de *transformations radioactives* aboutissent à des noyaux particulièrement stables. Ainsi le plomb qui a précisément 82 protons et dont l'isotope le plus lourd a 126 neutrons.

La fission asymétrique de ^{235}U (Mayer) aboutit à des fragments d'au moins 82 et 50 neutrons ($N = 143 = 82 + 50 + 11$). Cette stabilité a été observée par Glendelin, Coryell, Meitner. Dans le même ordre d'idées, le dernier neutron des édifices $N = 51$, $N = 83$, est facilement extrait : les éléments ^{87}Kr, ^{137}Xe sont donc les seuls bons émetteurs de neutrons : ces corps sont des produits des résultats de fission ^{87}Br ($N = 52$) et ^{137}I ($N = 84$).

Dans les transitions β (Feenberg-Hammack, Nordheim), le spin et les parités des noyaux initial et final sont une fonction de la structure du noyau et donnent donc des indications sur cette structure.

Les sections de choc d'absorption des neutrons, lents ou rapides sont exceptionnellement faibles pour $N = 50$, 82, 126, ce qui confirme encore ce que nous savons (Mayer, Griffiths, Mescheryakov, Hughes-Sherman).

ε. Enfin, signalons que les *isomérismes* sont particulièrement abondants pour des couches presque

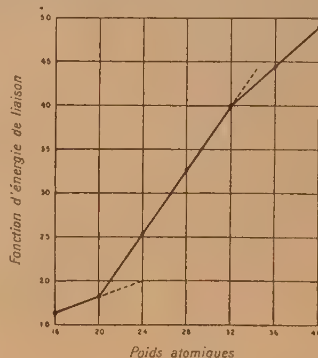


Fig. 12. — Énergie de liaison (selon [110]).

complètes : elles sont en effet peu attractives; le nucléon supplémentaire pourra donc fournir une nouvelle couche ou bien compléter une couche déjà existante.

10. Moments et nombre de diverses particules dans le noyau.

— Nous pouvons alors joindre à ces faits assez isolés et peu quantitatifs le comportement des différents moments nucléaires.

α. *Moments magnétiques et spin* (Nordheim, Feenberg, Rosenfeld, Bitter). — Pour les atomes pour lesquels A est pair, on a $\mu = 0$.

On observe pour les atomes impair-pair, pair-impair, des points groupés suivant deux courbes pour chacun de ces domaines dans le plan μ, I (*fig.* 13).

Cela doit être quantitativement interprété.

β. *Moments quadrupolaires.* — Pour les atomes à nombre impair de neutrons et nombre pair de protons, ou bien à nombre pair de neutrons et nombre impair de protons, on observe des courbes assez curieusement différentes d'un auteur (Townes) à l'autre (Gordy), suivant la façon dont le diagramme a été construit (*fig.* 14, 14 *bis* et 15).

Fig. 13. — Moments magnétiques et spins nucléaires (selon [105]).

Fig. 14. — Moments quadrupolaires en fonction du nombre de protons (selon [41]).

Q est en unités de 10^{-24} cm². O représente les noyaux avec un proton dépareillé; ⊙ les noyaux avec un neutron dépareillé; ⊗ les moments calculés selon la méthode indiquée dans le texte.

Fig. 14 *bis*. — Valeur absolue des moments quadrupolaires en fonction du nombre de neutrons (*voir* légende figure 13) (selon [41]).

Fig. 15. — Moments quadrupolaires, divisés par carré du rayon nucléaire (selon [123]). Les flèches indiquent les couches complètes de nucléons.

III. — Interprétation.

Modèles nucléaires. — L'existence certaine d'édifices nucléaires stables, les valeurs numériques abondantes dont nous disposons pour les moments nucléaires, nous permettent de poser le problème de l'interprétation de ces phénomènes. Des modèles nucléaires peuvent-ils permettre d'en rendre compte ?

Depuis longtemps (Barkas, Bartlett, Elsasser), l'idée semblait s'imposer d'une répartition des protons et neutrons en couches successivement complétées à partir des noyaux légers jusqu'aux noyaux lourds. Cette idée est en somme une généralisation au noyau de nos connaissances sur la structure atomique et les couches électroniques. Le problème est toutefois plus difficile ici, en raison de l'intervention de deux espèces de particules (³). Une autre difficulté vient

(³) Pour simplifier l'exposé et la discussion des questions où interviennent les deux espèces de particules (neutrons, protons), on peut introduire une notation commode : aux trois nombres quantiques (azimutal, total, de spin) on peut ajouter le « *spin isotopique* » égal à $\frac{1}{2}$ dans le cas du neutron, $+\frac{1}{2}$

de ce que le potentiel n'est pas connu comme celui qui régit les niveaux énergétiques des électrons dans l'atome. Ce potentiel dans lequel se meut le nucléon étudié résulte d'une combinaison complexe entre les potentiels d'interaction à faible distance nucléon-nucléon, eux-mêmes mal connus.

Plusieurs cas ont été envisagés par les auteurs : trou carré de potentiel (Mayer, Wilson), potentiel d'oscillateur harmonique (Jensen, Haxel, Suess), potentiel en « bouteille de vin » à élévation centrale (Elsasser, Feenberg), potentiel mésonique (Schiff), etc. ou encore potentiel intermédiaire entre certaines de ces formes simples et plus ou moins empirique (Nordheim, Mayer : potentiel intermédiaire entre trou carré et potentiel d'oscillateur harmonique; Rainwater, Bohr : potentiel « sphéroïdal »).

Toutefois, il semble que le potentiel utilisé n'ait

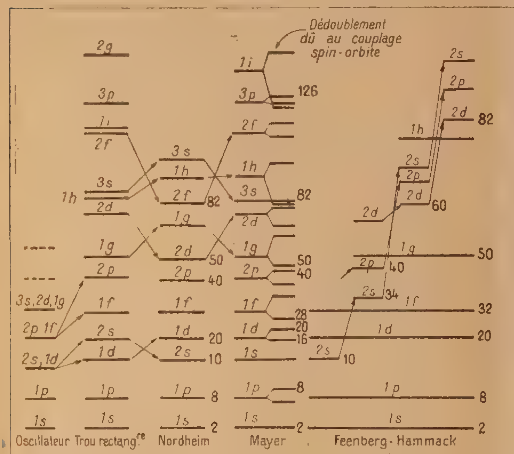


Fig. 16. — Répartition des niveaux selon divers auteurs (selon [48]).

pas une influence très grande sur les résultats : toutes choses égales d'ailleurs, les différents modèles construits en choisissant différentes formes de potentiel ne conduisent pas à des résultats essentiellement différents.

En fait, ce sont surtout les couplages intérieurs au noyau et les interactions entre nucléons qui jouent un rôle dans la détermination des niveaux et qui régissent leur ordre (4).

Il semble (Mayer, Nordheim) qu'un fort couplage spin-orbite (5) permette une interprétation correcte des nombres magiques.

Un tel modèle « quasi atomique » (Hund, Feenberg-Wigner, Wigner), où chaque nucléon se déplace dans le champ des autres sans le modifier, est bon pour les noyaux peu excités, où les niveaux sont très distants les uns des autres. Pour les noyaux fortement excités (par exemple les noyaux composés), un modèle en « *goutte d'eau* » tel que celui de Bohr, rend compte (Hill) de l'interdépendance étroite des différents nucléons et de leur mouvement (analogie avec le couplage de Russell-Saunders dans le cas atomique) (6).

Dès que l'on s'est défini un potentiel nucléaire et un mode d'interaction entre nucléons, on peut calculer les valeurs propres de l'hamiltonien correspondant d'une façon parfois très simple et en déduire la structure stratifiée du noyau et les positions respectives des niveaux. Dans la figure 16 (selon Feenberg), on peut se rendre compte des résultats obtenus dans certains cas.

Les nombres magiques sont convenablement interprétés par plusieurs de ces modèles.

La plupart des faits ci-dessus ont été également interprétés de façon satisfaisante : l'isomérisme par le modèle de Feenberg (Feenberg, Hill, Axel); les transitions β par un fort couplage spin-orbite (Nordheim), etc.

12. **Moments magnétiques.** — Le calcul des moments magnétiques peut être fait pour un modèle donné.

Cherchons à interpréter la relation observée moment magnétique-spin (*fig.* 13), dans le cas d'un modèle à fort couplage spin-orbite.

Si l'on appelle g_l et g_s les facteurs de Landé orbital et de spin, on peut écrire

$$\mu = \frac{I}{I+1}[(L+1)g_l - S g_s] \qquad (L > S)$$

$$\mu = \frac{I}{I+1}[L g_l - (S+1) g_s] \qquad (L < S)$$

$$I = |L - S|$$

$$\mu = S g_s + L g_l, \qquad I = L + S.$$

dans celui du proton (Feenberg-Wigner, Wigner) si bien qu'on est ramené à un problème à une seule espèce de particule. Cette convention purement formelle ne doit pas cependant faire oublier qu'entre neutron et proton l'interaction dépend fortement de la charge; au contraire, l'interaction entre les électrons planétaires de l'atome dépend extrêmement peu des nombres quantiques des électrons interagissants. Ce fait explique que dans le cas des atomes, ce sont les couches complètes d'électrons qui déterminent les propriétés de l'atome; tandis que dans le cas nucléaire, les propriétés du noyau sont déterminées non seulement par l'état de remplissage des couches de nucléons, mais aussi par celui des couches de protons et de neutrons.

(4) Je remercie bien sincèrement C. Bloch qui a attiré mon attention sur l'importance de ce fait et dont les amicales critiques m'ont été fort utiles.

(5) Le fort couplage spin-orbite qui est essentiel dans la théorie des couches nucléaires, peut être justifié également dans la théorie du méson vectoriel (Rosenfeld, 50). De même par l'étude de la diffusion *pp* et *pj* (cas particulier d'un nucléon dans le champ d'un seul autre nucléon), Case et Pa[illegible] ont été amenés à une conclusion identique.

(6) Bien qu'un tel modèle soit actuellement dépassé, nous devons citer pour mémoire le modèle en particule α qui intermédiaire entre les modèles à forte interdépendance entre nucléons et les modèles quasiatomiques, attribue aux groupements de deux protons et de deux neutrons une cohérence particulière, existant au sein du noyau (Inglis, Rosenfeld, Harkins-Popelka).

Ce modèle permet de rendre compte de l'exceptionnelle abondance de l'hélium dans l'Univers, du fait que dans 99 pour 100 des composés nucléaires, le nombre de protons soit égal au nombre de neutrons (Harkins, Harkins-Popelka).

Inglis a pu aussi montrer que ce modèle permettait d'interpréter la relation moment magnétique-spin (*fig.* 13) et également de calculer convenablement les moments quadrupolaires, en particulier pour $Z \sim 71$ où ceux-ci ont de grandes valeurs (Wefelmaier).

On connaît $Sg_s = \mu_{PN}$: c'est le moment du proton (dans le cas où le nucléon dépareillé est un proton) ou du neutron (dans le cas où ce nucléon est un neutron), à condition de supposer bien entendu que le nucléon dépareillé contribue seul au spin global et que l'on a

$$S = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad L = I \pm \frac{1}{2}.$$

On en déduit donc deux courbes pour μ en fonction de I qui dépendent de la valeur de g_l.

a. Seul le nucléon dépareillé contribue au moment orbital.

On a

$$g_l = 1 \quad \text{(proton)},$$
$$g_l = 0 \quad \text{(neutron)}.$$

C'est le modèle quasi atomique de Schmidt.

b. Tous les nucléons contribuent également au moment orbital :

$$g_l = \frac{Z}{A} \cong 0{,}4 \text{ en moyenne.}$$

C'est le modèle de Margenau-Wigner (modèle uniforme).

L'hypothèse $g_s = \frac{Z}{A}$ a été également faite par Miss Way, mais ne semble pas légitime.

En toute rigueur, il ne s'agit que d'une approximation, car pour deux noyaux de même J, on peut avoir deux facteurs de Landé différents.

c. En fait, les deux courbes observées correspondent convenablement à

$$g_l = \frac{7}{8} \text{(proton dépareillé)},$$

$$g_l = \frac{1}{8} \text{(neutron dépareillé)}.$$

L'écart serait dû en fait à un couplage entre le nucléon dépareillé et les groupes de nucléons associés. Cependant, presque tout le moment orbital est concentré sur un seul nucléon.

De plus, le magnétisme nucléaire a un certain volume. Certains auteurs ont pu montrer qu'il faut en tenir compte (Bitter, A. Bohr et Weisskopf) et que les observations ne peuvent s'interpréter par un dipole magnétique ponctuel. Dans le schéma proposé par ces auteurs, les équations écrites au début de ce paragraphe ne sont plus valables et le modèle de Schmidt semble rendre compte convenablement des moments magnétiques.

Les modèles en couches nucléaires, en particulier ceux de Nordheim (Wangness), de Rainwater ou de A. Bohr, donnent de bons résultats et permettent un calcul assez précis des moments magnétiques.

13. Moments quadrupolaires. — L'interprétation des moments quadrupolaires conduit à des résultats similaires à ceux qu'on a pu obtenir par ailleurs. Les moments quadrupolaires positifs, dus à une forme allongée du noyau, éliminent le modèle en goutte d'eau. De plus, l'aplatissement dû à la rotation est trop petit pour rendre compte des valeurs négatives des moments quadrupolaires (Way). Un modèle quasi atomique donne au contraire de bons résultats (Welles) pour les noyaux légers.

En particulier, les modèles en couches nucléaires ont pu être retouchés pour rendre bien compte des valeurs numériques des moments : Le modèle sphérique de Mayer transformé par Rainwater en modèle « sphéroïdal » (c'est-à-dire dont les moments d'inertie ne sont pas les mêmes par rapport à des axes quelconques, mais dont la symétrie reste sphérique) donne de très bons résultats (*voir* aussi A. Bohr).

Il reste encore certaines difficultés : plusieurs éléments ont des moments encore impossibles à expliquer convenablement. Ainsi ^{7}Li (*voir* Present-Feenberg, Present) ^{151}Eu, ^{153}Eu, ^{173}Yb (Rosenfeld). Mais les résultats obtenus avec des hypothèses extrêmement simples sont suffisamment bons pour que ces exceptions ne puissent nous amener à modifier de façon importante le schéma actuel.

14. Conclusion. — Les différents faits connus permettent donc de conclure qu'un modèle quasi atomique en *couches* de nucléons successivement complétées, admettant un fort *couplage spin-orbite* permet, grâce à l'introduction d'un potentiel en trou carré (schématique mais simple), ou s'en éloignant un peu, d'interpréter la plupart des faits liés à l'existence des nombres magiques, comme de calculer quantitativement les moments quadrupolaires et les moments magnétiques de différents noyaux.

Toutefois, ce modèle ne vaut que pour les états *peu excités* du noyau. Dans le cas des noyaux excités, le modèle « en goutte liquide » leur reste préférable.

Enfin ces deux schémas opposés, s'ils réussissent bien dans le cas des noyaux lourds, sont moins bons dans le cas des noyaux légers.

Sans doute, l'unification des points de vue est-elle encore embryonnaire et la théorie des forces nucléaires trop schématique pour permettre une représentation cohérente et complète des phénomènes. Il faut cependant considérer comme très importants les progrès accomplis pendant ces dernières années et voir en eux une base solide pour tous les travaux futurs sur la théorie du noyau.

Manuscrit reçu le 12 janvier 1951.

Actuellement, les modèles en couches permettent d'obtenir des résultats au moins aussi bons. Il n'est donc pas nécessaire de s'étendre plus longuement sur les modèles en particule α

(1) Depuis que ce compte rendu a été mis sous presse, un certain nombre de Mémoires importants ont été publiés par Ivanenko, Born, etc. Ces travaux constituent des tentatives en vue d'un calcul *à priori* des valeurs numériques des nombres magiques. Il faut, de plus, signaler un assez grand nombre de Mémoires récents sur les sujets traités ici. Mais la question étant toujours en évolution, il n'a pas paru indispensable d'en compléter pour autant notre bibliographie.

BIBLIOGRAPHIE (¹).

[1] Axel. — Isomères et couches nucléaires. *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 104.

[2] Barkas. — Nombres magiques. *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 691.

[3] Bartlett. — Couches nucléaires. *Nature*, 1932, **130**, 165.

[4] Berthelot. — Énergie de liaison et nombres magiques. *J. Phys. Rad.*, 1942, **3**, 17, 52.

[5] Bene, Denis et Extermann. — Table de moments nucléaires. *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 41 D.

[6] Bethe. — Interprétation de l'expérience de Lamb-Retherford. *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 339.

[7] Bethe et Bacher. — Forces nucléaires. *Rev. Mod. Phys.*, 1936, **8**, 82. Calcul $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, p. 225.

[8] Bitter. — Moments nucléaires, détermination. *Nucleonics*, 1949, **5**, 16.

[9] Bitter. — Moments nucléaires, table. Cambridge, U.S.A. 1950.

[9 *b*] Bitter. — Volume du magnétisme nucléaire. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 150.

[10] Bleaney. — Spectroscopie aux radio-fréquences. *Physica*, 1946, **12**, 595.

[11] Bleaney et Penrose. — Spectre d'inversion de NH_3. *Nature*, 1946, **157**, 339.

[12] Bleaney et Penrose. — *Ibid. Proc. Roy. Soc.*, 1947, A **189**, 358.

[13] Bleaney et Penrose. — Élargissement par chocs dans le spectre de NH_3. *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 1947, **59**, 418.

[14] Bleaney et Penrose. — *Ibid. Proc. Phys. Soc. Lond.*, 1948, **60**, 540.

[14 *b*] Bleaney et Penrose. — Saturation. *Proc. Phys. Soc, Lond.*, 1948, **60**, 83.

[15] Bowen. — Raies interdites. *Rev. Mod. Phys.*, 1936. **8**, 55.

[16] Bohr N. — Modèles nucléaires en goutte liquide. *Nature*. 1936, **137**, 344, 351.

[17] Bohr A. et Weisskopf. — Moments magnétiques des noyaux lourds et structure hyperfine. *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 94.

[18] Bohr A. — Modèles en couches, à potentiel sphéroïdal, *Phys. Rev.* (sous presse).

[19] Bragg. — Interaction moment quadrupolaire nucléaire et rotation moléculaire. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1250.

[20] Bragg. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1948, **74**, 533.

[21] Bragg et Golden. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1949, **75**, 735.

[22] Brix. — Moments quadrupolaires. *Z. Physics*, 1949, **126**, 725.

[23] Broglie de. — *De la mécanique ondulatoire à la théorie du noyau*, 3 vol., Hermann, Paris.

[24] Broglie de. — Rayonnement multipolaire et moments nucléaires, vol. **2**, p. 18 de *Une nouvelle théorie de la lumière*, 2 vol., Hermann, Paris.

[25] Bronievski. — Abondance des éléments dans l'Univers. *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 846.

[26] Brossel, Sagalyn et Bitter. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 225. Détection optique de la résonance magnétique aux radiofréquences.

[26 *b*] Brossel et Bitter. — Une méthode de double résonance pour la détermination de moments. *M.I.T. tech. rep.*, n° 176, septembre 1950.

[27] Carter et Smith. — Effets de saturation dans le spectre de NH_3. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1053.

[28] Case et Pais. — Couplage spin-orbite. *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 138.

[29] Casimir. — *On the interaction between nuclei and electrons*, Haarlem, 1936.

[30] Casimir. — *Physica*, 1935, **2**, 719.

[31] Cleeton et Williams. — Spectre d'inversion de NH_3. *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 235.

[31] Coles et Good. — Spectre d'inversion de NH_3. *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 979.

[33] Coles et Good. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1947, **71**, 383.

[34] Dailey. — Pour $J = \frac{1}{2}$, on a $Q = 0$. *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 984.

[35] Dailey, Kyhl, Strandberg, Van Vleck et Wilson. — Spectre de NH_3, *Phys. Rev.*, 1949, **70**, 984.

[36] Gordy, Ring, Edwards et Kessler. — CH_3CH. *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1262.

[37] Gordy et Simmons. — Effets magnétiques dans la structure fine de NH_3. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 713.

[38] Gordy et Simmons. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1948, **74**, 123.

[39] Gordy. — Spectroscopie aux radio-fréquences. *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 668.

[40] Gordy, Gilliam et Edwards. — Termes quadrupolaires du deuxième ordre. *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1014.

[41] Gordy. — Moments quadrupolaires et structure en couches. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 139.

[42] Gordy, Gilliam et Livingston. — Détermination moment quadrupolaire et spin. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 149.

[43] Gordy, Gilliam et Edwards. — Termes quadrupolaires du deuxième ordre. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 195.

[44] Gordy, Gilliam et Edwards. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1949, **76**, 196.

[45] Gordy, Gilliam et Livingston. — Détermination moment quadrupolaire et spin. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 443.

[46] Griffiths. — Sections de choc d'absorption des neutrons. *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **170**, 513.

[47] Harkins. — Idée des couches nucléaires. *J. Frank. Inst.*, 1923, **194**, 645.

[48] Harkins et Popelka. — Nombres magiques. *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 332.

[49] Harkins et Popelka. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1949, **76**, 989.

[50] Harkins. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1539.

[51] Harkins et Popelka. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1950, **77**, 756.

[52] Harkins et Popelka. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1950, **77**, 757.

[53] Harkins. — Nombres magiques. Équivalence proton-neutrons. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 634.

[54] Harkins. — Nombres magiques. Abondance des éléments. *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 724.

[55] Haxel, Jensen et Suess. — Nombres magiques et couches nucléaires. *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1766.

[56] Haxel, Jensen et Suess. — Nombres magiques et couches nucléaires. *Z. Physik*, 1950, **128**, 295.

[57] Henderson. — Spectre de NH_3. Influences magnétiques *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 107.

[58] Henderson. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1948, **74**, 626.

[59] Hertzberg. — *Infra-red and Raman Spectra*, V. Nostrand, New-York, 1945.

[60] Hill. — Interprétation des moments quadrupolaires. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 998.

[61] Hill. — Isomérisme et structure nucléaire. *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 1021.

[62] Hill. — Fission et modèle en goutte liquide. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 197.

[63] Hughes. — Méthodes de résonance électrique. *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 614.

(¹) Le texte qui suit le nom de l'auteur n'est pas le titre du Mémoire, mais une indication aussi succincte que possible du contenu de l'article, rédigée de façon à permettre au lecteur de se reporter aux différents sujets étudiés ici.

[64] HUGHES. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1265.
[65] HUGHES et GRABNER. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1950, **77**, 314, 819, 829.
[66] HUGHES et SHERMAN. — Sections de chocs des neutrons rapides et nombres magiques. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 000.
[67] HUND. — Modèle nucléaire quasi atomique. *Z. Phys.*, 1937, **105**, 202.
[68] INGLIS. — Modèle en particule α et moments magnétiques. *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 83.
[69] JAUCH. — Structure hyperfine de NH_3. Effet Stark. *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 715.
[70] JEN. — Effet Zeeman. *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 986.
[71] JEN. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1947, **71**, 1248.
[72] JEN. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1396.
[73] JEN. — Effet Paschen-Back. *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1319.
[74] JEN. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1500.
[75] KARPLUS et SCHWINGER. — Effets de saturation. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1020.
[76] KARPLUS. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1120.
[77] KARPLUS. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1948, **74**, 223.
[78] KASTLER. — Excitation optique de la résonance magnétique nucléaire. *Comm. Congr. Ansterdam* (*Physica*. 1950).
[78 *bis*] KASTLER. — *Ibid. J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 255.
[79] KELLOG et MILLMANN. — Résonance magnétique, *Rev. Mod. Phys.*, 1946, **18**, 323.
[80] KOWARSKI. — Éléments sans isotopes stables. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 620.
[81] LAMB et RETHERFORD. — Structure hyperfine H. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 241.
[82] MACK. — Table de moments nucléaires. *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **22**, 64.
[83] MARGENAU et WIGNER. — Moments magnétiques et spin. *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 103.
[84] MAYER. — Nombres magiques. *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 235.
[85] MAYER. — Couches nucléaires. *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1969.
[86] MAYER. — Couplage spin-orbite : évidence empirique. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 16.
[87] MAYER. — Couplage spin-orbite : théorie. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 22.
[88] MEGGERS. — Spectroscopie dans le passé, le présent, l'avenir. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1946, **36**, 131.
[89] MEITNER. — Fission atomique et couches nucléaires. *Nature*, 1950, **66**, 561.
[90] MESCHERYAKOV. — Sections de chocs d'absorption. *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1945, **48**, 555.
[91] NAFE et NELSON. — Structure hyperfine Hydrogène. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 718.
[92] NORDSIECK. — Calcul de $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$. *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 310.
[93] NORDHEIM. — Couches nucléaires. *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1894.
[94] NORDHEIM. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1297.
[95] NORDHEIM. — Transitions β et couplage spin orbite. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 294.
[96] POUND. — Interaction quadrupolaire dans les cristaux. *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 685.
[97] POSS. — Table de moments nucléaires. *Brookhaven report B.N.L.*, 1949, **26**, T 10.
[98] PRESENT et FEENBERG. — Moment quadrupolaire de ^{7}Li. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 328.
[99] PRESENT. — *Ibid., Phys. Rev.*, 1950, **80**, 43.
[100] PRODELL et KUSCH. — Structure hyperfine de l'hydrogène. *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 1008.
[101] PURCELL et RAMSEY. — Moments électriques dipolaires de particules élémentaires. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 807.
[102] RACAH. — Couplage et modèles stratifiés. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 622.
[103] RAINWATER. — Modèle nucléaire en couches sphéroïdales. *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 432.
[104] RAMSEY. — Moments quadrupolaires de la distribution électronique de l'hydrogène atomique. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 221.
[105] ROSENFELD. — *Nuclear forces*, Amsterdam, 1949.
[106] ROSENFELD. — Couches nucléaires. *Comm. Congr. Amsterdam*, 1950 (*Physica*, 1950).
[107] RUBINOWICZ. — Radiation multipolaire. *Report on progress in Physics*, 1948-1949, **12**, 233.
[108] SCHIFF. — Nombres magiques et théorie du méson. *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 137.
[109] SCHMIDT. — Moments magnétiques et spin. *Z. Physik*, 1937, **106**, 358.
[110] SMART. — Énergie de liaison dans les atomes. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 439.
[111] SNYDER et RICHARDS. — Collisions, effets de saturation. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 269.
[112] SNYDER et RICHARDS. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1178.
[113] SOUTIF. — Spectroscopie dans le domaine hertzien. *Rev. Sc.*, 1948, **85**, 922.
[114] SOUTIF. — Résonance magnétique nucléaire. *J. Phys. Rad.*, 1949, **10**, 61 D.
[115] STRANDBERG, KYHL, WENTINK et HILLGER. — Spectre d'inversion de NH_3. *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 326.
[116] TOWNES. — Calcul $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$. *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 909.
[117] TOWNES et al. — Si $J \leq \frac{1}{2} \cdot Q = 0$. *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 513.
[118] TOWNES et BARDEEN. — Calcul d'effets quadrupolaires du deuxième ordre. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 97.
[119] TOWNES et BARDEEN. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1948, **73**, 627.
[120] TOWNES, HOLDEN et MERRITT. — Spectroscopie aux radio-fréquences. *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1113.
[121] TOWNES et AAMODT. — Détermination de spin. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 691.
[122] TOWNES, MAYS et DAILEY. — Moments nucléaires. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 700.
[123] TOWNES, LOW et FOLEY. — Moments quadrupolaires. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1415.
[124] TOWNES et LOW. — Le nombre magique 20. *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 198.
[125] TOWNES. — Moments nucléaires. — *Comm. Congr. Amsterdam*, 1950 (*Physica*, 1950).
[126] TRISCHKA. — Methodes de résonance électrique. *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 718; 1949, **76**, 1365.
[127] VALENTE. — Nombres magiques. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 77.
[128] VLECK V. — Couplage quadrupolaire. *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 468.
[129] VLECK V. — Théorie largeur des raies spectrales. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 249.
[130] VLECK V. et WEISSKOPF. — Théorie de l'élargissement par chocs. *Rev. Mod. Phys.*, 1945, **17**, 229.
[131] VLECK V. et MARGENAU. — Théorie de l'élargissement par chocs. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 585.
[132] VLECK V. et MARGENAU. — *Ibid. Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1211.
[133] WANGNESS. — Moment magnétique et structure en couches. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 620.
[134] WAY. — Interprétation des moments nucléaires. *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 963.
[135] WATTS et WILLIAMS. — Détermination de moment quadrupolaire. *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 263.
[136] WEFELMAIER. — Modèle en particule α. *Naturwiss.*, 1937, **25**, 525.
[137] WELLES. — Calcul de *Q* par le modèle quasi atomique. *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 197.
[138] WIGNER. — Modèle quasi atomique. *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 106.
[139] WIGNER. — Nombres magiques. *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 947.
[140] WILSON. — Niveaux d'énergie nucléaires. Bibl. *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 516.

LETTRES AUX ÉDITEURS

PROJET DE TRACEUR AUTOMATIQUE DE TRAJECTOIRES

Par M. Jean SALMON,
Attaché de Recherches
au Laboratoire de Physique du Collège de France.

Le problème auquel nous nous intéressons est la conception d'un appareil destiné à tracer automatiquement la trajectoire d'une particule chargée à l'intérieur d'un système d'électrodes portées à des potentiels constants.

Si l'on néglige la charge d'espace, l'équation de la trajectoire s'écrit, en fonction du potentiel V et des composantes $\frac{\partial V}{\partial x}$ et $\frac{\partial V}{\partial y}$ de son gradient (système d'électrodes à deux dimensions)

$$\left[1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]\left[\frac{\partial V}{\partial x}\frac{dy}{dx}-\frac{\partial V}{\partial y}\right]+2V\frac{d^2y}{dx^2}=0. \quad (1)$$

On peut la mettre sous la forme

$$by'-cx'+2a\frac{d\varphi}{dt}=0. \quad (2)$$

Avec

$$\left.\begin{aligned} &a=V, \quad b=\frac{\partial V}{\partial x}, \quad c=\frac{\partial V}{\partial y},\\ &x'=\frac{dx}{dt}, \quad y'=\frac{dy}{dt},\\ &\varphi=\text{Arc tg}\,\frac{y'}{x'}, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Dans l'appareil envisagé (*fig.* 1), un système de

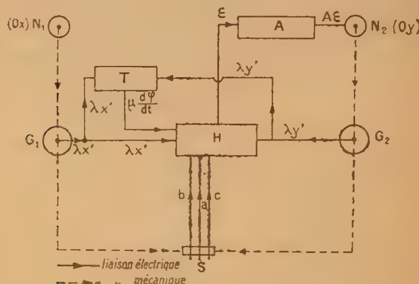


Fig. 1.

sondes S se meut à la surface d'une cuve rhéographique grâce à un dispositif mécanique entraîné par deux moteurs N_1 et N_2 commandant le déplacement selon l'un et l'autre des deux axes de coordonnées. Le mouvement de N_1 est arbitrairement choisi, tandis que N_2 reçoit ses ordres d'un organe calculateur H qui lui impose de décrire la courbe solution de (1) correspondant aux conditions initiales choisies. S se compose de trois sondes disposées en équerre fournissant, d'une part le potentiel V, d'autre part

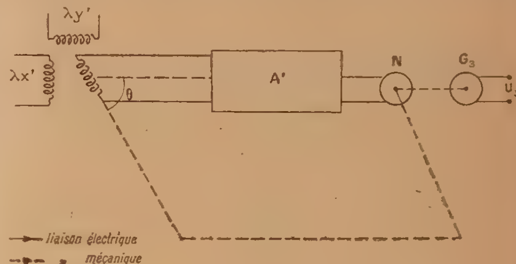


Fig. 2.

les différences de potentiel Kb et Kc proportionnelles à $\frac{\partial V}{\partial x}$ et $\frac{\partial V}{\partial y}$. Ce dispositif doit être particulièrement soigné pour que les mesures soient correctes.

Deux génératrices G_1 et G_2 entraînées par N_1 et N_2 fourniront deux tensions de la forme $\lambda x'$ et $\lambda y'$; enfin, un opérateur T nous donnera une tension de la forme $\mu\,\frac{d\varphi}{dt}$ (λ et μ sont des constantes).

A partir de ces données, nous astreindrons le calculateur H à nous fabriquer la quantité :

$$\varepsilon=K\lambda by'-K\lambda cx'+2a\mu\frac{d\varphi}{dt} \quad (4)$$

proportionnelle au premier membre de (2), si

$$\mu=K\lambda. \quad (5)$$

Nous pouvons maintenant imaginer un servomécanisme résolvant notre problème. La quantité ε est introduite à l'entrée d'un amplificateur de gain A élevé alimentant le moteur N_2 dont l'équation de fonctionnement est

$$f(y')=A\varepsilon. \quad (6)$$

D'où

$$\varepsilon=\frac{f(y')}{A}. \quad (7)$$

Pour A suffisamment grand, $\frac{f(y')}{A}$ tend vers zéro. Il en est de même pour ε et le mouvement de y se fait selon la loi désirée.

L'organe calculateur H effectuera les opérations d'addition, de soustraction et de multiplication de deux tensions.

L'opérateur T a été réalisé au laboratoire sous la forme suivante (*fig.* 2). Les deux enroulements du

stator d'un synchromoteur diphasé sont soumis aux tensions $\lambda x'$ et $\lambda y'$. La force électromotrice induite dans le rotor, soit $M(\lambda x' \sin\theta - \lambda y' \cos\theta)$, attaque un amplificateur de gain A' élevé, dont la sortie alimente un moteur couplé, d'une part à l'axe du synchro et de l'autre à l'axe d'une génératrice G_3 fonctionnant à vide.

Les équations s'écrivent :

$$\frac{1}{A'M} f\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}\right) = \lambda(x' \sin\theta - y' \cos\theta), \qquad (8)$$

$$U_3 = m \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} \qquad (9)$$

(U_3 = tension de sortie de G_3, M et m = facteurs de proportionnalité).

La précision est de l'ordre de 1 pour 100 et pourrait être certainement améliorée.

Nous attirons l'attention sur une particularité de ce dispositif qui, contrairement à certains appareils construits antérieurement [1], utilise un seul servomoteur. Il en résulte que le mouvement de la sonde ne reproduit pas, dans le temps, celui de la particule, ce qui est sans importance puisque seule la trajectoire nous intéresse, et non la façon dont elle est décrite.

Par suite, l'appareil est plus facile à réaliser puisque la gamme des vitesses des moteurs est beaucoup moins étendue.

Enfin, toute irrégularité dans le mouvement de N_1 est compensée par celui de N_2.

[1] SANDER K. F. — An Automatic electron Trajectory Tracer design of an electrostatic electron microscope (*Thèse*, Cambridge, 1950.)

Manuscrit reçu le 19 avril 1951.

SPECTROGRAPHE A RÉSEAU CONCAVE EN INCIDENCE RASANTE DANS LE VIDE POUR L'ULTRAVIOLET LOINTAIN

Par Mlle N. ASTOIN,
Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne

Nous avons réglé un spectrographe (1) couvrant la région spectrale comprise entre 1390 et 80 Å. Le système dispersif est un réseau concave employé en incidence tangentielle d'après le principe de Rowland [1] (*fig.* 1). Les conditions optima d'ouverture du réseau et de hauteur de fente eu égard aux aberrations [1], [2], ont été respectées. En ce qui concerne l'astigmatisme, il n'est pas gênant si un réglage précis amène les traits du réseau rigoureusement parallèles à la fente.

Le spectrographe (*fig.* 2) est constitué par une cloche horizontale de 1 m de long, 25 cm de diamètre, venant s'appuyer sur une flasque verticale portant la fente F et la plate-forme sur laquelle viennent se placer le porte-réseau A et le porte-châssis B. La source est fixée extérieurement à cette même flasque qui comporte, par ailleurs, un orifice de pompage. La fente est fixe en position, sa hauteur est de 4 mm, sa largeur

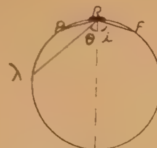


Fig. 1.

varie de 0 à 0,8 mm, elle peut subir une légère rotation autour d'un axe horizontal. Le réseau (Siegbahn) est tracé sur verre : 581 traits au millimètre, hauteur 9 mm, largeur 35 mm, rayon de courbure 2 m. Le porte-réseau se déplace le long d'une glissière C et comporte trois vis de réglage E, F, G,

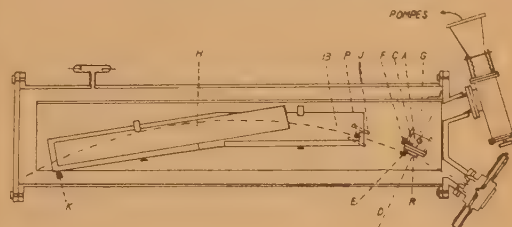


Fig. 2.

permettant de faire tourner le réseau R autour de trois axes rectangulaires passant par son sommet, l'un parallèle à ses traits, l'autre passant par le centre de courbure. Le porte-film H peut occuper, sur la plate-forme, deux positions couvrant les régions 0-650 et 210-1390 Å. La plate-forme B est susceptible d'un déplacement dans une glissière J et d'une rotation commandée par K autour d'un point P correspondant à l'image centrale.

Nous avons utilisé successivement des plaques Q 1 Ilford et des films S. W. R. Kodak, beaucoup plus rapides.

Le pompage est assuré par une pompe à palettes et deux pompes à mercure surmontées d'un piège à air liquide. Quand les pompes sont chaudes, on obtient un vide de 10^{-4} mm Hg en moins de 10 mn. L'évaluation du vide est faite à l'aide de voyants et d'une jauge à ionisation.

La chambre à étincelles est munie de deux porte-



Fig. 3.

électrodes fixés dans des cônes rodés, d'un piège à air liquide et d'un pompage direct.

Le réglage est semblable à celui décrit par Ekefors [3]. Il comporte d'abord la mise au point de la tache centrale sur un pointeau solidaire du

(1) Ce spectrographe, aimablement prêté par l'E. N. S., avait été construit à Liége sous la direction de M. Morand.

porte-châssis. La suite du réglage se fait dans le vide en comparant les spectres obtenus lorsqu'on agit sur la rotation du châssis et sur celle du réseau autour de l'axe passant par son centre.

Nous avons calculé approximativement les λ en fonction des données géométriques; nous avons fait ensuite l'étalonnage du spectre d'une étincelle sur la surface d'un semi-conducteur, qui contient les raies des électrodes et celles de l'oxygène dont les λ ont été données avec précision par Edlen [4]. La dispersion varie de 1 à 0,33 mm : Å entre 100 et 1400 Å. Nous reproduisons ci-contre un fragment d'un spectre obtenu (*fig.* 3). Il faut noter que le réseau fournit un spectre du 2e ordre assez intense et que les raies les plus fortes se retrouvent aussi dans le 4e ordre.

[1] Rowland H. A. — *Phil. Mag.*, 1882, **13**, 469; 1883, **16**, 197 et 210.
[2] Mack Stehn et Edlen. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1930, **23**, 313.
[3] Ekefors S. — *Thèse*, Uppsala, 1931.
[4] Edlen B. — *Thèse*, Uppsala, 1933.

Manuscrit reçu le 25 avril 1951.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'INTENSITÉ DES RAIES ET BANDES D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

Par Mme J. Vincent,
Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.

La parution de deux articles récents de Crawford et Dinsmore [1], [2] nous incite à publier un travail théorique fait depuis un moment déjà et que nous pensions donner en même temps que les expériences correspondantes. Il se rapporte à l'intensité absolue des raies et bandes d'absorption dans l'infrarouge.

La théorie générale en avait été rappelée dans un précédent article [3] et nous en avons appliqué les résultats au cas des molécules diatomiques pour les raies de rotation pure, les raies de rotation-vibration et les bandes de vibration fondamentale et harmoniques.

Raies de rotation pure. — La question avait déjà été étudiée par Tolman et Badger d'après le principe de correspondance et par Dennison par la méthode de Born, Heisenberg et Jordan. On peut également obtenir le résultat à partir du calcul de Rademacher et Reiche sur le rotateur symétrique. Nous avons fait le calcul direct par la méthode de Schrödinger; il conduit à la formule

$$I = \frac{4\pi^3 \nu N}{3hc} p \mu_0^2 \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right),$$

où I est l'intensité de la raie considérée, ν sa fréquence, p la moyenne des poids statistiques des niveaux de départ et d'arrivée, μ_0 le moment électrique permanent de la molécule, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide. N représente le nombre de molécules de chaque sous-niveau de départ par centimètre cube.

Raies de vibration-rotation. — En ce qui concerne la bande fondamentale le calcul peut se faire en première approximation en négligeant les anharmonicités mécanique et électrique. En omettant, d'autre part, l'interaction entre vibration et rotation, le calcul en Mécanique ondulatoire nous a conduit au résultat :

$$I = \frac{\pi \varepsilon^2}{6cm} Np,$$

où N, p et c ont la même signification que précédemment; m est la masse réduite et ε la charge électrique apparente telle que εr_e (r_e est la distance des noyaux à l'équilibre), soit égal au moment électrique permanent de la molécule. Ce résultat est d'ailleurs connu depuis longtemps et s'obtient à partir des calculs plus complets de Dunham ou Oppenheimer, par exemple.

Si l'on veut calculer l'intensité des harmoniques, il faut introduire une perturbation. De nombreux auteurs ont étudié la question et leurs calculs diffèrent par les approximations faites. La théorie la plus complète est celle de Crawford et Dinsmore. De notre côté, nous avons calculé l'intensité des raies dans les harmoniques en supposant que la fonction potentielle suive la loi de Morse. Le calcul, simplifié à l'extrême, donne le résultat suivant :

L'intensité d'une raie du 1er harmonique est égale à l'intensité de la raie correspondante de la bande fondamentale divisée par k, où k est l'inverse de la constante d'anharmonicité et est égal à 50 environ pour les hydracides. Quand on passe du 1er harmonique au 2e, l'intensité d'une raie est divisée par $\frac{k}{2}$, du 2e au 3e divisée par $\frac{k}{3}$. La généralisation n'est d'ailleurs pas possible, car ce résultat, très simple, suppose que le numéro de l'harmonique considéré soit petit par rapport à k. Nous avons vérifié que les formules beaucoup plus compliquées de Crawford et Dinsmore redonnaient les nôtres quand nous faisions les approximations indiquées.

Les mesures d'intensité faites jusqu'à maintenant sont d'ailleurs beaucoup trop imprécises pour permettre d'apprécier les différences obtenues dans ces calculs et ceux-ci présentent uniquement un intérêt théorique.

Bandes de vibration. — Le calcul peut se faire, soit directement, soit en sommant les intensités des raies composantes, dans le cas des gaz. De toutes manières, il est simple et nous a donné le résultat

$$I = \frac{\pi \varepsilon^2 \mathcal{N}}{3cm},$$

où n représente le nombre total de molécules par centimètre cube si on les suppose toutes dans l'état de vibration fondamentale.

Pour les bandes harmoniques, le résultat est évidemment le même que précédemment.

Nous effectuons en ce moment la vérification expérimentale des formules ci-dessus. Nous donnerons, dans un prochain article, les détails de ces calculs ainsi que la bibliographie complète de la question.

[1] CRAWFORD B. L. et DINSMORE J. H. L. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 983.
[2] CRAWFORD B. L. et DINSMORE J. H. L. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1682.
[3] VINCENT J. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 1 D.

Manuscrit reçu le 2 mai 1951.

SUR LES POSSIBILITÉS D'EXTRAIRE L'ION HYDROGÈNE DES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

Par M. L.-H. COLLET,
Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne.

La nature de l'ion hydrogène dans les solutions électrolytiques nous est inconnue. Plusieurs hypothèses ont été faites à son sujet; M. E. Darmois pense qu'il s'agit d'un *proton*. Dans un article récent [1], M. E. Darmois a rassemblé les diverses considérations qui viennent à l'appui de son hypothèse et montré que, si celle-ci est correcte, il faut nécessairement attribuer à l'ion H^+ dans la solution un état *semi-libre* assez comparable à celui de l'électron dans le métal.

L'énergie de liaison de l'ion est son énergie d'hydratation; pour H^+, elle serait de 256 kcal, soit, pour un proton,

$$E_h = \frac{JQ}{\mathcal{N}} = 1{,}78.10^{-11}\ \text{ergs}.$$

Il semble que l'énergie cinétique du proton dans la solution reste toujours négligeable devant E_h. Si l'on assimile le proton à la molécule d'un gaz parfait, on a à 25° C, l'énergie moyenne $\alpha T = 6.10^{-14}$. Si l'on admet la théorie de Sommerfeld, on trouve que l'énergie cinétique du proton reste inférieure à

$$\varepsilon_m = \frac{h^2}{8M}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{2}{3}} \neq 3{,}3.10^{-30}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}},$$

N étant le nombre de particules libres dans le volume V; on aura une limite supérieure de ε_m en prenant le proton « encagé » par quatre molécules d'eau ($N = 1$, $V = 4 \times 25.10^{-24}$) et une limite inférieure en considérant l'eau pure ($N = 10^{-7}.6.10^{20}$, $V = 1$); on trouve ainsi $10^{-21} < \varepsilon_m < 10^{-15}$. Ces valeurs, très faibles, s'expliquent par la masse élevée de l'ion H^+ et la grande dilution du milieu; elles justifient l'adoption de la théorie de Drude-Lorentz. E_h représente donc, en première approximation, le travail qu'il faut fournir pour extraire le proton de la solution. Ce résultat ne pourra évidemment pas être atteint par élévation de température ($\alpha T \neq E_h$ donne $T = 89\,000° K$), mais nous envisageons les procédés suivants :

1° Le choc matériel, obtenu en bombardant la solution avec des particules d'énergie suffisamment élevée;

a. Dans une décharge entre la solution et un métal extérieur, celui-ci étant cathode, les ions négatifs — qui peuvent être des électrons — viennent à la surface du liquide; si la chute de potentiel sur celle-ci est de 300 V, un ion O^{--} (cas de l'étincelle dans l'air) l'atteindra avec une énergie 2 eV $= 9{,}6.10^{-10} = 50 E_h$. Nous avons expliqué ainsi quelques particularités de ces décharges qui mettent en jeu les ions H^+ de la solution et dégagent une grande énergie à la cathode;

b. Par des particules libres. Un électron rencontrant un proton lui communiquera, en supposant le choc élastique, l'énergie E_h s'il a été accéléré par un potentiel

$$V = \frac{1}{4e}\,\frac{m}{M}\left(1 + \frac{M}{m}\right)^2 E_h,$$

m désignant la masse de l'électron, M celle du proton. Le calcul donne $V \neq 5\,100$ V et, pour l'électron, une vitesse d'impact voisine de 40 000 km : s. Néanmoins, la pression restant notable, il conviendra d'utiliser un canon à électrons encore plus rapides.

2° L'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde suffisamment faible telle que $h\nu \geqq E_h$; l'énergie E_h correspondant à $\lambda = 1100$ Å :

a. Il sera intéressant d'opérer au voisinage de cette limite, dans l'ultraviolet de Lymann. Les difficultés semblent devoir être considérables dans l'atmosphère au contact de la solution. L'issue pourrait être dans l'emploi d'une paroi limitant la phase liquide, assez peu absorbante pour le rayonnement et qui se laisserait traverser par les protons; il serait alors possible d'étudier les propriétés des particules émises dans un espace complètement vide;

b. On peut enfin prendre une longueur d'onde nettement plus petite et se placer dans le rayonnement X moyen. L'aspect du phénomène sera différent, car le proton libéré possédera encore une grande énergie; l'absorption d'un quantum X de 0,4 Å, par exemple, lui communiquera une vitesse initiale

$$v = \sqrt{\frac{2(h\nu - E_h)}{M}} \neq 2\,500\ \text{km : s}.$$

Nous étudions ce phénomène; là encore les difficultés expérimentales sont grandes du fait de l'ionisation intense du milieu.

Quelle qu'en soit l'issue, ces diverses expériences nous permettront de préciser la structure de l'ion hydrogène.

[1] DARMOIS E. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 577.

Manuscrit reçu le 15 mai 1951.

CHAMBRE D'IONISATION PORTATIVE A RÉPONSE LOGARITHMIQUE

Par M. BRIÈRE, A. ROGOZINSKI et J. WEILL,
Commissariat à l'Énergie atomique,
Fort de Châtillon, Fontenay-aux-Roses (Seine).

Le principe de la mesure logarithmique de faibles courants à l'aide de diodes [1] a été appliqué dans la réalisation d'une chambre d'ionisation portative de protection à réponse logarithmique (modèle « Babylog »,

Commissariat à l'Énergie atomique) présentant les avantages suivants :

a. Suppression des résistances de fuite, ainsi que du dispositif à grand isolement nécessaire à leur commutation dans les montages habituels [2];

b. Suppression du passage à grand isolement, résultant de la possibilité de placer la lampe électromètre utilisée à l'intérieur même de la chambre d'ionisation;

c. Lecture immédiate sur un appareil de mesure usuel, à réponse linéaire, pourvu d'une graduation logarithmique, de courants d'ionisation s'étendant sur plusieurs décades (trois dans le modèle réalisé).

La précision ainsi obtenue est largement suffisante pour les mesures de doses en vue de la protection du personnel.

Principe du montage. — Dans le présent dispositif, on emploie une seule lampe électromètre dont on utilise la portion logarithmique de la caractéristique du courant de grille dans un montage à grille isolée [3] (*fig.* 1), portion correspondant à des polarisations V_g allant du voisinage du « point d'équilibre » X, jusqu'à une certaine valeur Y. La région de la caractéristique du courant plaque I_p en fonction

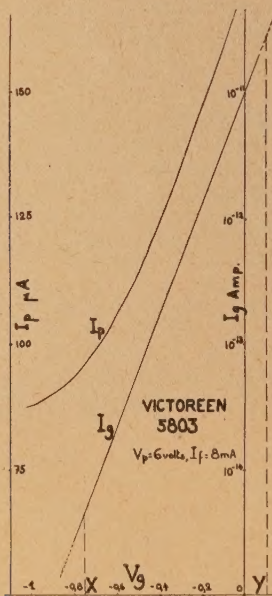


Fig. 1. — Caractéristiques (I_g, V_g) et (I_p, V_g), tracées respectivement en coordonnées semi-logarithmiques et linéaires.

de $X < V_g < Y$ est sensiblement linéaire. Il en résulte que, pour cette région, I_p est également une fonction linéaire du logarithme de I_g. Nous avons donc $I_p - I_0 = B \log I_g$, où I_0 et B sont des constantes.

Dans le cas où I_g est une fonction linéaire de l'intensité du rayonnement qui traverse une chambre d'ionisation (ou une cellule photoélectrique), I_p sera également une fonction linéaire du logarithme de l'intensité du rayonnement.

Stabilité du système. — Tout comme pour une diode, la variation ΔV_f du chauffage du filament

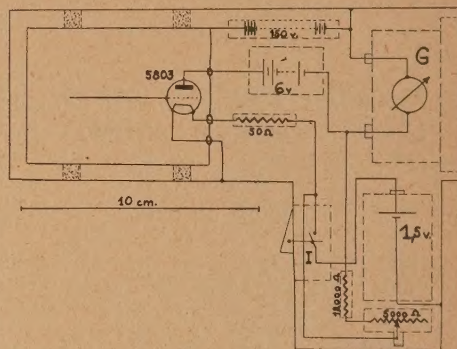


Fig. 2.

Schéma de montage d'une chambre d'ionisation portative à réponse logarithmique. La lampe électromètre, placée à l'intérieur de la chambre, est alimentée par des passages (stéatite) à isolement relativement faible. Le conducteur relié à la grille de la lampe sert d'électrode collectrice. L'ensemble a la forme d'un pistolet; *G* représente l'appareil de mesure (0 à 75 μA) et *I* l'interrupteur actionné par la gâchette du pistolet.

Le poids total de l'appareil peut être réduit à 400 g pour un fonctionnement autonome de 500 h environ.

de la triode entraîne un déplacement sensiblement parallèle à elle-même de la caractéristique $I_g(V_g)$ et provoque ainsi une variation de la constante I_0. D'autre part, ΔV_f entraîne une variation sensible de la pente de la triode, d'où une variation de la constante B. Le chauffage de la triode devra donc être assuré par une pile de bonne stabilité et de capacité importante. On obtient un contrôle rapide de l'étalonnage de l'appareil, en le soumettant au rayonnement d'une source étalon.

Les caractéristiques principales du fonctionnement de l'appareil réalisé (*fig.* 2) sont : lampe Victoreen 5803; $V_f = 1{,}1$ V; $I_f = 8$ mA; $-0{,}5\text{ V} < V_g < 0$; $100\,\mu\text{A} < I_p < 175\,\mu\text{A}$; $V_p = 6$ V; appareil de mesure 75 μA, comportant une graduation unique couvrant 0,01 — 0,1 — 1 — 10 Rœntgens par 8 h; volume de la chambre, 200 cm³; courants d'ionisation mesurés, 10^{-14} à 10^{-11} A environ.

Dans le cas où l'on se propose de mesurer des intensités de rayonnement plus importantes (appareils de défense passive), il suffit d'utiliser un appareil de mesure moins sensible que l'on pourra alors pourvoir d'une échelle plus étendue; on peut également réduire le volume de la chambre. Remarquons que dans le cas des courants d'ionisation très importants on pourra se dispenser de l'emploi d'une lampe du type lampe électromètre.

L'étendue des mesures couverte par l'appareil décrit, ainsi que sa simplicité, en font un instrument parfaitement adapté aux besoins des mesures de protection du personnel contre les rayonnements radioactifs.

[1] *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 144.
[2] WEILL J. — Les appreils de mesure destinés à la protection du personnel contre les rayonnements radioactifs. *Onde Électrique*, 1950, **30**, 328.
Voir notamment : ROGOZINSKI A. — Les lampes électromètres, Techniques Générales du Laboratoire de Physique, II, Paris, 1950, p. 141.

Manuscrit reçu le 15 mai 1951.

ROBINET POUR GAZ PURS COMPRIMÉS A DES PRESSIONS DE L'ORDRE DE 1000 ATMOSPHÈRES

Par MM. S. ROBIN et B. VODAR.

Il est difficile de trouver dans le commerce des robinets résistant sans aucune fuite à des pressions gazeuses supérieures à 1 000 atm; le problème se complique lorsqu'on désire travailler avec des gaz purs susceptibles de dissoudre la graisse ou les matières organiques employées dans le presse-étoupe.

Le type de robinet qui fait l'objet de la présente Note a été utilisé par nous pendant plusieurs années dans nos travaux sur la dissolution des solides dans les gaz comprimés [1] et nous a donné toute satisfaction. Entièrement métallique, toutes ses différentes pièces, préalablement nettoyées, peuvent être étuvées à 250 ou 300° C pendant plusieurs heures, ce qui assure une propreté rigoureuse. Son presse-étoupe en plomb monté suivant le principe de l'« aire non supportée » [2] ne peut pas fuir, puisque la pression dans le joint est toujours supérieure à la pression du gaz comprimé.

Ce robinet est représenté figure 1; le corps est en acier inoxydable non traité; le pointeau 1 (en acier inoxydable trempé) est poussé par l'intermédiaire du joint de plomb 2 et d'une bague 3 par la pièce filetée 4. Les pièces 1 et 3 ajustées au 1/100e de millimètre portent des chanfreins à 45° sur lesquels reposent de petits anneaux de cuivre destinés à empêcher le plomb de « filer ». La manœuvre s'effectue par la clé 6; un écrou 5 permet d'écraser le joint sans qu'aucune pression gazeuse ne s'exerce sous la pièce 1 et d'assurer ainsi l'étanchéité à basse pression (et au vide). Le seul inconvénient de ce robinet réside dans le fait qu'il est un peu dur à manœuvrer à cause de la grande surface de frottement du plomb sur l'acier (1), mais avec une clé 6 munie de bras assez longs, cette manœuvre ne présente aucune difficulté et le robinet peut être ouvert à 1 000 atm avec un débit aussi faible qu'on le désire.

Ce robinet doit pouvoir rendre des services à tous ceux qui utilisent des gaz comprimés (et particulièrement des gaz purs) à des pressions de quelques centaines d'atmosphères; des robinets de ce genre pourraient, par exemple, équiper les tubes de gaz comprimés et principalement ceux de gaz rares où il faut allier une parfaite propreté à une parfaite étanchéité. La réalisation que nous mentionnons ne représente évidemment qu'une des modalités possibles de l'utilisation des joints auto-erreurs dans la construction des robinets; cependant, étant donné la simplicité du dispositif proposé, nous avons jugé utile de le faire connaître.

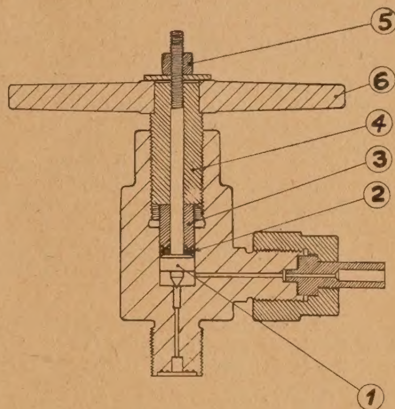


Fig. 1.

[1] ROBIN S. et VODAR B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1840. — ROBIN S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 218.
[2] BRIDGMAN P. W. — The Physics of high pressure, Londres, 1931, p. 32.

Manuscrit reçu le 15 mai 1951.

(1) Celle-ci pourrait être réduite en effectuant le glissement plomb-acier sur la surface latérale interne du joint par une disposition bien connue.

REVUE DES LIVRES

James (R. W.), **X-Ray Cristallography** (1 vol. 16,5 × 10 cm, VII + 88 pages, Methuen and Co, Londres, 1950, 4 sh 6).

L'auteur a essayé d'exposer dans ce petit livre les principes et les faits essentiels qui sont à la base de l'analyse cristalline par rayons X et « qui peuvent présenter un intérêt pour les physiciens s'occupant d'autres problèmes et servir en même temps d'introduction pour ceux qui désirent aborder sérieusement l'étude de ce sujet ». Il est évident que pour s'acquitter de cette tâche en moins de 100 petites pages sans atteinte à la précision, l'auteur a été obligé d'être très concis, et cependant la clarté n'en a pas souffert. La monographie témoigne donc une fois de plus de l'excellente tenue de la série « Methuen's Monographs on Physical Subjects », a laquelle elle appartient.

Elle est divisée en cinq Chapitres : 1. Formes cristallines et réseaux spatiaux; 2. Le réseau cristallin en tant que réseau de diffraction; 3. La symétrie des cristaux et sa détermination à l'aide des rayons X; 4. Les intensités des spectres des rayons X et 5. Types de structure cristalline.

M. Haissinsky.

Levasseur (A.), **L'Électrochimie et l'Électrométallurgie. I. Électrolyse. II. Fours électriques** (2 vol. 24 × 16 cm; 185 pages, 480 f; 203 pages, 540 f. Dunod, Paris, 1950).

Cet Ouvrage divisé en deux tomes est à la fois un Ouvrage d'enseignement et un Ouvrage de documentation.

Le premier tome consacré à l'Électrolyse fait une très large place à la théorie des phénomènes électrolytiques.

Après avoir rappelé les grands principes de la Thermodynamique, l'auteur étudie l'Électrolyse proprement dite, puis dans une deuxième partie, les principes de l'Électrochimie industrielle. Il passe alors en revue les grandes industries de l'Électrolyse et décrit de façon assez approfondie les appareils et les méthodes classiques.

Le deuxième tome est consacré aux fours électriques. L'auteur y étudie les différents types de fours et donne de nombreux renseignements numériques et des indications très précises sur leur technologie.

La deuxième partie de ce tome expose et décrit les applications : Électrométallurgie, carbure de calcium, oxydation de l'azote atmosphérique.

Les élèves des grandes écoles apprécieront cet Ouvrage traitant complètement une question rarement étudiée dans son ensemble. Les ingénieurs et les techniciens trouveront là des renseignements pratiques qui leur seront souvent d'un précieux secours.

J. L. Saconney.

Broda (E.), **Advances in Radiochemistry and in the Methods of Producing Radioelements by Neutron Irradiation. (Progrès en Radiochimie et dans les méthodes de production des radioéléments par irradiation au moyen des neutrons)** (1 vol. 22 × 14 cm, x + 152 pages, Cambridge University Press, 1950, 15 sh).

Ce petit Ouvrage présente d'une manière extrêmement condensée les derniers progrès de la Radiochimie. Pour les travaux antérieurs l'auteur renvoie aux Ouvrages bien connus de Paneth (*Radioelements as Indicators*, 1928) et de Hahn (*Applied Radiochemistry*, 1936). Les matières traitées concernent uniquement la production et les propriétés chimiques de radioéléments. On n'y trouvera donc ni les applications de la Radiochimie, ni l'action chimique des radiations ionisantes.

La monographie est écrite d'une manière très claire. Elle est très documentée et chaque Chapitre se termine par une substantielle bibliographie. Voici d'ailleurs la table de matières :

1. Introduction. — 2. Le rôle joué en Radiochimie par la différence chimique entre les isotopes (2.1. La quasi-égalité chimique des isotopes). — 3. La distribution des traces entre les solides et les liquides (3.1. Produits solubles en radiochimie; 3.2. L'adsorption non spécifique des radioéléments; 3.3. L'utilisation des substances entraînantes; 3.4. Radiocolloïdes; 3.5. Précipitation fractionnelle et cristallisation; 3.6. Répartition entre les solvants). — 4. Les traces dans le gaz (4.1. Volatilisation aux basses températures; 4.2. Volatilisation aux hautes températures; 4.3. Dépôts actifs). — 5. Électrochimie des Radioéléments (5.1. Dépôts électrolytiques; 5.2. Aspects théoriques). — 6. Production des Radioéléments par synthèse nucléaire. (6.1. Sections efficaces pour les réactions nucléaires; 6.2. Le noyau composé; 6.3. Modes de déclin radioactif; 6.4. L'importance des neutrons en Radiochimie; 6.5. Sources naturelles des neutrons; 6.6. Sources artificielles des neutrons; 6.7. Ralentissement des neutrons; 6.8. Neutrons lents; 6.9. Sections efficaces pour les neutrons thermiques; 6.10. Distribution de la densité des neutrons lents; 6.11. Rendement des sources neutroniques). — 7. Aspects chimiques de la fission nucléaire (7.1. Le processus de fission; 7.2. Noyaux fissiles 7.3. Différents modes de fission; 7.4. Les données physique concernant les modes de fission; 7.5. Les données chimique concernant les modes de fission; 7.6. L'émission des neutron au cours de la fission; 7.7. La production des radioélément dans les réactions en chaîne). — 8. Radioéléments nouveau d'intérêt spécial [8.1. Les séries radioactives ($4n+1$) 8.2. Production et propriétés nucléaires du neptunium e du plutonium. 8.3. Production et propriétés nucléaires d l'américium et du curium; 8.4. Les propriétés chimiqu des éléments transuraniens; 8.5. Les éléments 85 et 8 8.6. Les éléments 43 et 61; 8.7. Radiohydrogène (tritium 8.8. Radiocarbone]. — 9. Effets radiochimiques spécifiqu (excitation chimique due aux réactions nucléaires) (9.1. Dé nition des « effets radiochimiques spécifiques »; 9.2. 9.3. Effet de récul; 9.4. Effet Szilard-Chalmers : observ tions qualitatives; 9.5. Effet Szilard-Chalmers : rendemen 9.6. Effet Szilard-Chalmers : aspects énergétiques; 9.7. Eff Szilard-Chalmers : applications. — 10. Nouveaux progr dans la technique des mesures radiochimiques (10. Remarques; 10.2. Chambres d'ionisation; 10.3. Électr scopes; 10.4. Compteurs de Geiger; 10.5. Corrections d'épa seur; 10.6. La plaque photographique en Radiochim 10.7. Le spectrographe de masse en Radiochimie; 10.8. Ultr microchimie des radioéléments.

Nul doute que cette excellente monographie ne soit hau ment appréciée par les spécialistes et qu'elle ne serve lon temps d'Ouvrage de référence

B. Kwal.

Le Gérant : Maurice Blondin. 138065 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1951.